

VISIT...

LANZAROTE
Caliente.COM

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
АЛТАЙСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

УДК 543.42:543.89
И 85

Р.Н. Исаев

Рецензенты:

кафедра аналитической химии
Томского политехнического университета;
доктор химических наук, профессор **Ю.А. Карбаинов**

МЕТОДЫ КОЛИЧЕСТВЕННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ МАЛЕИНИМИДОВ

Монография

И 85 Исаев Р.Н. Методы количественного определения малеинимидов. Монография. Барнаул: Изд-во Алт. ун-та, 2001. 145 с.
ISBN 5-7904-0193-7

В монографии изложены способы количественного определения практически важных соединений малеинимидов методами фотометрии, спектрофотометрии, кинетическими методами анализа и флуориметрии. Разработанные методики позволяют с высокой чувствительностью и точностью определять малеинимиды в различных объектах окружающей среды, на стадиях их синтеза и превращения в полимерные материалы.

Монография предназначена для специалистов в области аналитической химии органических соединений, анализа объектов окружающей среды, преподавателей, инженеров, аспирантов и студентов высших учебных заведений.

Издательство  Алтайского
университета

Барнаул 2001

ISBN 5-7904-0193-7

© Исаев Р.Н., 2001
© Алтайский государственный университет

ПРЕДИСЛОВИЕ

Полимерные материалы и изделия на основе малеинимидов находят широкое применение в современной технике, промышленности и в быту. Они используются в машиностроении, электронике и электротехнике, авиационной и космической технике, медицине, триботехнике, производстве изоляционных и лакокрасочных материалов, в сельском хозяйстве [1–3]. Столь широкое применение этих полимеров определяется тем, что в последнее время намечается четкая тенденция замены эпоксипластов малеинимидопластиками [2, 3]. Хорошие эксплуатационные характеристики: стойкость к действию высоких температур (до 350 °С) и радиации (до 100 МГр), растворителей. Высокая механическая прочность ($\sigma_{сжат} = 45\text{--}73$ МПа, $\sigma_{изг} = \text{до } 180$ МПа), отличные электроизоляционные свойства ($R > 2,0 \cdot 10^{14}$ Ом·м). Этот далеко не полный перечень характеристик малеинимидных полимеров позволяет заключить, что степень применения их будет возрастать и в дальнейшем. Поэтому исследования, связанные с технологией и химией исходного сырья, мономеров, используемых для получения малеинимидов и полимеров на их основе (малеинимидопластов), будут актуальны еще долгое время. Об этом свидетельствуют и число публикаций, реферированных в РЖХим: в 1994 г. – 97, в 1995 г. – 98, в 1996 г. – 65, в 1997 г. – 85 и в 1998 г. – 95. Большая часть данных публикаций – это патенты, полученные на применение малеинимидов с целью улучшения физико-химических свойств различных полимерных материалов.

Практическое применение нашли моно- и дималеинимиды. Мономалеинимиды используются при производстве термопластичных смол, композиций с винильными мономерами [2, 4] и находят индивидуальное применение как гербициды, красящие вещества [5] и лекарственные препараты [6]. Дималеинимиды нужны для получения сетчатых термостойких полимеров, полимерных композиционных материалов и связующих [3, 7, 8].

Наиболее актуальными исследованиями на сегодняшний день являются вопросы охраны окружающей среды. Многие малеинимиды обладают токсикологической активностью: они вызывают аллергию и раздражение кожи и дыхательных путей. ПДК для N-фенилзамещенных малеинимидов в воздухе рабочей зоны составляет 1,0 мг/м³ (вещества 2 класса опасности) [9], поэтому необ-

ходимо оснащение аналитической и санитарно-гигиенической служб надежными и чувствительными методами для определения и контроля содержания малеинимидов в объектах окружающей среды. Аналитический контроль малеинимидов необходим также на стадиях синтеза и полимеризации.

Основными требованиями к количественному анализу объектов окружающей среды являются: 1) высокая чувствительность для определения токсикантов не только на уровне ПДК, но и гораздо ниже; 2) повышение селективности и точности химического анализа; 3) повышение экспрессности проведения анализа, так как под воздействием внешней среды концентрация токсикантов со временем меняется; 4) простота и надежность выполнения анализа [10–11].

Этим требованиям в наибольшей степени соответствуют методы молекулярной спектроскопии. Молекулярная спектроскопия – раздел физики и химии, занимающийся изучением качественного и количественного составов электромагнитного излучения, поглощенного, испущенного, рассеянного или отраженного веществом [12]. Мы рассмотрим результаты исследований, связанных с изучением поглощения электромагнитного излучения ультрафиолетового и видимого диапазонов (спектрофотометрия и фотометрия), а также с испусканием излучения (флуориметрия) применительно к гетероциклическим (моно- и дималеинимиды) и частично к карбоциклическим соединениям (моноамидам малеиновой кислоты). Необходимо отметить, что эту область спектроскопии именуют по-разному: фотометрический анализ [13–14], колориметрия [15], абсорбционная спектроскопия [16], фотоколориметрия [17], спектрофотометрия [18], электронная абсорбционная спектроскопия [19] и др.

В основу настоящей монографии положены результаты многолетней работы автора с сотрудниками и студентами на кафедре аналитической химии по разработке методов и способов определения малеинимидов и некоторых моноамидов малеиновой кислоты. Автор приносит глубокую благодарность всем соавторам совместных публикаций. Автор с благодарностью примет все замечания и пожелания, направленные на улучшение содержания монографии.

1. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МАЛЕИНИМИДОВ (Литературный обзор)

1.1. Титриметрические методы определения малеинимидов

При титриметрическом определении малеинимиды могут определяться как в виде индивидуальных соединений, так и по продуктам их разложения (соответствующему амину и малеиновой кислоте, ее ангидриду или соли). Используются методы как с визуальной индикацией точки эквивалентности (т.э.), так и с потенциометрической индикацией т.э.

Многие имиды, и в частности малеинимиды, можно определять титриметрически с использованием в качестве титрантов гидроксидов четвертичных аммониевых оснований, например, раствор гидроксида тетрабутиламмония в спиртах, в среде смеси N-метил-2-пирролидона и трет-бутанола (4:1) [20]. Индикация точки эквивалентности – потенциометрическая. Этим способом удается определить до 1 мг вещества с погрешностью 0,3–0,7%. К недостаткам метода следует отнести недостаточную чувствительность, что присуще титриметрическим методам, повышенный расход реагентов по сравнению с фотометрическими определениями, а также необходимость работы со смешанными органическими растворителями, представляющими опасность для здоровья человека. Так, трет-бутанол применяется для денатурирования этилового спирта, и на него установлен ПДК порядка 100 мг/м³ [21]. Кроме того, недостаточна устойчивость титранта (2–3 суток).

Не лучше и предлагаемые в работе [22] для определения целого ряда производных карбоновых кислот, фенолов, имидов и сульфонамидов смешанные растворители: бензол: метанол, бензол: изопропанол, хотя предел определения понижается до 0,5–0,7 мг вещества в пробе.

В [23] считают, что при использовании для определения малеинимида в качестве титранта гидроксида бутилтриэтиламмония в смеси бензол: метанол удастся определить до 0,1–0,3 мг. Такие же значения приводятся в работе [24] при титровании органического соединения третичными аммониевыми основаниями в смешанных растворителях. В обоих случаях используется потенциометрическая индикация точки эквивалентности.

При определении малеинимидов и имидов других кислот в качестве титранта могут быть использованы и алкоголяты щелочных металлов (растворы в спирто-бензольной смеси) и гидроксид лития (водный раствор). В первом случае растворителем определения является диметилформамид, а индикация т. э. потенциометрическая по расходу титранта [25, 26], во втором случае растворителем пробы является либо водный раствор аммиака или триэтиламмония, а индикация т.э. кондуктометрическая [27], либо вода – индикация т.э. ВЧ-кондуктометрическая [28]. В обоих вариантах определения удастся достоверно определять до 1–3 мг вещества.

В [29] описано определение малеиновой кислоты и ее производных: малеинимида, малеинового ангидрида и цикlopentадиена в подкисленных экстрактах бромометрическим методом. При этом использована реакционная способность кратных связей данных соединений. В качестве титранта брали смесь водных растворов бромата и бромида (1:5), индикация т.э. визуальная – по появлению бледножелтой окраски свободного брома. Метод позволяет определять до 1 мг производного малеиновой кислоты с погрешностью порядка 3%. Существенным недостатком метода является низкая селективность, так как в реакцию бромирования вступают многие соединения с кратными связями.

Использование реакции бромирования для определений таких родственных малеинидам соединений, как урацилы, фталимиды и сукцинимид, описано различными авторами [30, 31]. Возможно титриметрическое определение этих соединений по реакции окисления перманганатом калия [32], титрованием в неводных средах [33, 34] или потенциометрическим титрованием 0,01 М раствором нитрата серебра в водно-спиртовой среде [35]. В последнем случае, по мнению авторов, при определении имидов на уровне содержания 0,9–1,5 мг погрешность не превышает 1,4%. Индикация т.э. по потенциалу ион-селективного Ag₂S электрода.

Часто перед определением малеинимидов проводится их предварительный гидролиз. В этом случае о содержании малеинимида судят по данным титриметрического определения соответствующего амина или малеиновой кислоты. Так, в [36] предложен способ определения основного вещества в производстве малеинимидов. Использована способность имидов омыляться с выделением соответствующего ароматического амина, который определяют диазотированием при титровании водным раствором нитрита натрия.

Продолжительность определения составляет около часа с ошибкой воспроизводимости 0,3–0,5%. Этим методом определялись: *о*-нитро-фенилмалеинимид, *п*-этокси- и метоксималеинимиды, *о*-толил-малеинимид, *п,м*-фенилендималеинимиды и др. Индикация т.э. визуальная с помощью йодкрахмальной бумаги.

Выделившийся при такой схеме анализа имида ароматический амин можно определять также диазотированием, но используя потенциометрическую индикацию т.э. [37, 38].

Гораздо удобнее определять не вступивший в реакцию гидролизующий реагент. Именно такой способ предложен Р.В. Туровской и М.В. Локтюшкиной [39] для определения *м*-фенилендималеинимиды и 4,4'-дималеинимидадифенилметана. По предлагаемому способу навеску малеинимиды кипятят в 0,1 М растворе щелочи до растворения, остаток щелочи оттитровывают 0,1 М раствором хлороводородной кислоты с индикатором фенолфталеином. Образование малеиновой кислоты при гидролизе подтверждено методом тонкослойной хроматографии.

По количеству образовавшейся при гидролизе малеиновой кислоты или ее соли также можно определить содержание малеинимиды. При этом можно использовать как визуальную индикацию т. э., титруя раствором метилата натрия в среде бутанола [40], так и потенциометрическую, титруя малеиновую кислоту органическими аминами, например, трипропиламино или растворами FeCl₃ в спиртах [41–43].

Можно определять малеинимиды, используя реакционную способность C=C связи имидного цикла, во-первых, в реакции с тиольными группами (подобно определению белков актина, миозина и глутатиона), а, во-вторых, в реакции циклоприсоединения Дильса-Альдера 1,3-диенов с малеиновым ангидридом [44].

Резюмируя, необходимо отметить общие недостатки титриметрических методов: слабая чувствительность, длительность определений, недостаточная устойчивость титрантов (в особенности алкоголятов и аммониевых оснований), что требует постоянной их стандартизации, использования смешанных органических растворителей. Для определения малеинимидов в объектах окружающей среды на уровне ПДК титриметрическими методами необходимо 1000-кратное концентрирование определяемого вещества.

1.2. Спектральные методы определения малеинимидов

Фотометрические методы определения малеинимидов в литературе представлены слабо. Известны 2 работы. Одна посвящена определению 4,4'-дималеинимидадифенилметана (ДМИДФМ) [45]. По этому способу ДМИДФМ предварительно гидролизуют до 4,4'-диаминодифенилметана. Образовавшийся диамин диазотируют и сочетают с Р-солью. Окрашенные в розовый цвет растворы фотометрируют при 490 нм. Способ позволяет определять до 1 мкг вещества в фотометрируемом объеме. Погрешность определения порядка 15%.

Другая работа описывает определение трех бисмалеинимидов или дималеинимидов: ДМИДФМ, *м*-фенилендималеинимиды и 4,4'-дималеинимидодифенилдисульфида [46]. Способ заключается в обработке раствора пробы дималеинимиды в диметилформамиде спиртовым раствором КОН. При обработке раствора имиды щелочью появляется желтая окраска раствора. Полученные растворы фотометрируют при 450 нм в кювете 2 см относительно диметилформамида. Чувствительность способа составляет 50 мкг/мл при времени определения 15–20 мин.

Из существующих фотометрических методов определения карбоксилсодержащих соединений: карбоновые кислоты, их эфиры, галоген-ангидриды, ангидриды, амиды карбоновых и многих других производных карбоновых кислот наиболее распространенным является метод, основанный на образовании гидроксамовых кислот [47–52]. При обработке названных соединений гидроксиламином (после предварительного гидролиза) образуется соответствующая гидроксамовая кислота.



Гидроксамовые кислоты можно определять фотометрически в виде индивидуальных соединений или комплексов с различными *d*-элементами, обычно с Fe (III) [50–52].



В зависимости от количества железа (III) и гидроксамовой кислоты окраска раствора меняется от красно-бурой до красно-

фиолетовой, и максимум поглощения находится в области 435–540 нм. Эту реакцию впервые использовали в [53] для качественного определения эфиров карбоновых кислот.

Возможны другие варианты определения производных карбоновых кислот в виде окрашенных продуктов взаимодействия гидроксамовых кислот с V(V) в виде комплекса пурпурного цвета, с раствором иода в иодиде калия (метод Чаки), с 8-оксихинолином (метод Берга-Беккера и другие) [48].

Очевидно, что малеинимиды также можно определять в виде гидроксамовых кислот, но предварительно необходимо проводить их гидролиз до малеиновой кислоты или малеинового ангидрида, подобно проводимым определениям в [50, 56]. В таком случае определение малеинимидов будет проводиться в 4 стадии.

1. Гидролиз малеинимидов. Стадия проводится после добавления кислоты или щелочи при нагревании и может длиться до часу в зависимости от природы малеинимидов.

2. Получение гидроксамовой кислоты. К раствору после гидролиза добавляется щелочной раствор гидроксиламина. Полученная смесь подвергается кипячению и может длиться от нескольких минут до 4 часов [47, 50] в зависимости от природы имидов.

3. Получение окрашенного комплекса прибавлением *d*-элемента или другого реагента. Длительность порядка 5 минут. Окраска устойчива в течение 5–10 мин.

4. Фотометрирование полученного раствора. Длительность 3 мин. Длительный процесс и проводимая химическая реакция сильно снижают воспроизводимость результатов определения. Молярные коэффициенты поглощения (ϵ) не превышают величины $n \cdot 10^3 \text{ л} \cdot \text{М}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. По данным [50], для определения малеинового ангидрида $\epsilon = 1100$, концентрация пробы для достижения оптической плотности 0,1 должна быть равна 40 мг/мл. Минимально определяемая концентрация веществ находится в пределах 20–60 мкг/мл.

1.3. Электрохимические методы определения малеинимидов

Несмотря на высокую чувствительность электрохимических методов определения органических веществ и возможность их легкой автоматизации применение этих методов определения для анализа содержания малеинимидов в различных объектах описано очень мало. В литературе имеются лишь отдельные упоминания об

электрохимических методах определения малеинимидов: полярография, инверсионная вольтамперометрия и др. В основном это либо уже описанные титриметрические методы определения с электрохимической индикацией точки эквивалентности [25], либо полярографические методы, основанные на электровосстановлении C=C-связи или карбонильной группы в имидном цикле.

Как указано в работе [57], направление электровосстановления малеинимидов существенно зависит от величины pH раствора. Так, на ртутном капельном электроде (один из вариантов классической полярографии) в кислой среде происходит восстановление одной из двух карбоксильных групп малеинимидного цикла или C=C-связи (в зависимости от pH). В последнем случае происходит димеризация продукта (вещество выделено и идентифицировано). Электровосстановление происходит при $\text{pH} = 2,45$, максимальный аналитический сигнал наблюдается при $E_{1/2} = -0,6 \text{ В}$. В работе исследованы $10^{-4} - 10^{-5} \text{ М}$ растворы N-фенилмалеинимидов (ФМИ).

При более высоких значениях pH, по данным работы [58], происходит восстановление только C=C-связи имидного цикла. В этанольном растворе при $\text{pH} = 6-10$ и $E_{1/2} = 0,95-1,0 \text{ В}$ определяли до $10^{-6} - 10^{-7} \text{ М}$ растворы ФМИ (ртутная пленка). Аналогичные результаты получены в работе [59] при определении продуктов циклоприсоединения N-замещенных малеинимидов (ФМИ, *n*-толилмалеинимид, *n*-нитро-фенилмалеинимид и др.) к альдазину.

При электровосстановлении малеинимидов (особенно N-замещенных) в щелочных растворах процесс идет подобно известному восстановлению малеиновой кислоты в малоновую [60].

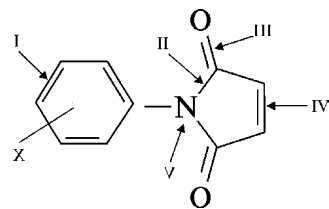
Е.Г. Турьян [61] описал кулонометрический способ определения малеиновой кислоты, малеинимидов и некоторых других производных титрованием электрогенерированным йодом. Йод генерируется в специальном анодном устройстве. Определения проводятся в водно-этанольной среде с добавлением фона – ацетата натрия. Анализировались миллиграммовые содержания веществ. Индикация т.е. визуальная, по посинению предварительно добавленного крахмала, или амперометрическая – по току фона.

Несмотря на высокую чувствительность некоторых электрохимических методов они имеют общие недостатки: низкую селективность и воспроизводимость, большую погрешность определений (до 10–15%), необходимость работы с применением ртути.

1.4. Классификация методов определения малеинимидов

Рассмотренные методы определения малеинимидов весьма разнообразны, и поэтому возникла необходимость их классификации. Одна классификация по методам определения нами уже приведена. Другую классификацию можно предложить по реакционно-аналитическим центрам, то есть по месту той части молекулы соединения, которая может быть использоваться для получения аналитического сигнала [62]. Таких реакционно-аналитических центров (РАЦ) и соответственно групп методов определения выделено шесть.

К первой группе отнесены методы, основанные на использовании в качестве РАЦ радикала у атома азота имидного центра (например, фенильного радикала). Такие способы в литературе не описаны. Они развиты нами и описаны ниже. РАЦ второй группы является С–N-связь, и к этой группе относятся химические методы определения малеинимидов по продуктам их разрушения (аминам и малеиновой кислоте или ее ангидриду), а также фотометрические методы определения малеинимидов в виде малеингидроксаматных комплексов [23, 29, 36, 39].



К обоснованию классификации методов определения малеинимидов

РАЦ третьей группы является карбонильная группа имидного цикла, к этой группе относятся большинство описанных электрохимических методов [57–60].

РАЦ четвертой группы является сопряженная С=C-связь малеинимидного цикла. К этой группе относятся электрохимические методы определения малеинового ангидрида [29, 44, 57] и реакция Дильса-Альдера.

РАЦ пятой группы является атом азота имидного цикла, несущий неподеленную пару электронов. К этой группе относятся кинетические методы анализа. Эти методы применительно к определению малеинимидов в литературе не описаны, они развиты нами и описаны ниже.

РАЦ шестой группы является молекула малеинимида в целом. К этой группе относятся спектрофотометрические методы анализа,

которые ранее для определения малеинимидов не использовались. Они развиты нами и описаны ниже.

Кроме рассмотренных шести методов, возможна комбинация двух групп методов, например, комбинация первой и второй групп при определениях малеинимидов в виде солей *аци*-формы их нитроосоединений.

2. ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

2.1. Краткая характеристика объектов исследования

В работе исследовались следующие N-фенилзамещенные мономалеинимиды: N-фенилмалеинимид (ФМИ), N-*орто*- и *пара*-толилмалеинимиды (ОТМИ и ПТМИ), N-*пара*-нитрофенилмалеинимид (НФМИ), N-*пара*-йодфенилмалеинимид (ИФМИ), N-1-нафтилмалеинимид (НМИ), а также N-2-пиридилмалеинимид (ПМИ) и соответствующий амид малеиновой кислоты (ПМАК) и N-*n*-толилмоноамид малеиновой кислоты (ТМАК). Исследовались также и дималеинимиды: гексаметилендималеинимид (ГМДМИ), *m*-фенилендималеинимид (ФДМИ), 4,4'-дималеинидадифенилметан (ДМИДФМ) и 4,4'-дикарбоксималеинадидадифенилметан (ДКМАДФМ). Структурные формулы исследованных соединений приведены на рисунках 2.1 и 2.2.

Некоторые характеристики исследованных соединений приведены в таблицах 2.1–2.2. Мономалеинимиды устойчивы на воздухе, мало растворимы в воде и спиртах, хорошо растворимы в бензоле, толуоле, хлороформе, диметилформамиде (ДМФА). Дималеинимиды в воде практически не растворяются.

Малеинимиды являются веществами раздражающего и аллергенного действия и отнесены ко второму классу опасности. По своему воздействию они сходны с малеиновым ангидридом, ПДК для которого равно 2 мкг/л [63], образуют стойкие аэрозоли, сильно воздействующие на слизистые оболочки и кожу, вызывают стойкое раздражение и длительный кашель [64].

2.2. Синтез объектов исследования

Исследованные мономалеинимиды синтезировали по методике, аналогичной получению ФМИ [65]: малеинимиды получают в две ста-

дии. На первой стадии из ароматического амина и малеинового ангидрида образуется соответствующий моноамид малеиновой кислоты, который на второй стадии превращается в соответствующий малеинимид. Методика синтеза мономалеинамидов следующая.

2.2.1. Синтез моноамидов малеиновой кислоты. В трехгорлой колбе объемом 500 мл, снабженной механической мешалкой и обратным холодильником, к раствору 0,1 М малеинового ангидрида в подходящем растворителе (диэтиловый эфир, толуол) при постоянном перемешивании добавляют раствор 0,1 М амина в этом же растворителе. Во время синтеза колба подогревается до кипения растворителя. Прибавление раствора амина нужно вести осторожно, небольшими порциями.

Для прибавления эфирных растворов удобно использовать бюретку на 50 мл, снабженную запорным устройством, состоящим из ПВХ трубки и стеклянного шарика. После прибавления всего амина нагрев оставляют еще на 10 минут, а затем смесь охлаждают при перемешивании. После охлаждения образовавшийся осадок амида кислоты отфильтровывают на стеклянном фильтре и промывают растворителем синтеза 3–4 раза порциями по 10–15 мл. Промытый продукт сушат на воздухе.

По этой методике были получены: N-фенилмоноамид малеиновой кислоты, или для упрощения написания, N-фенилмоноамалеинамид (ФМА), N-*o*- и N-*n*-толилмоноамалеинамиды (ОТМА) и (ПТМА), N-*n*-нитрофенил-моноамалеинамид (НФМА), N-*n*-йодфенилмоноамалеинамид (ИФМА), N-1-нафтилмоноамалеинамид (НМА). Мономалеинамиды идентифицировались по температурам плавления, которые совпали с литературными значениями (116 °С – ОТМА, 191 °С – ПТМА, 194 °С – НФМА, 148 °С – НМА, 180 °С – ИФМА, 131 °С – ПМА) [66], а также по ИК-спектрам: полоса валентных колебаний N–H связи при 2900–3200 см⁻¹, полоса Амид-I при 1660–1700 см⁻¹, полоса Амид-II при 1500–1550 см⁻¹ и другим полосам [67, 68]. Как пример дан ИК-спектр ФМА на рисунке 2.3.

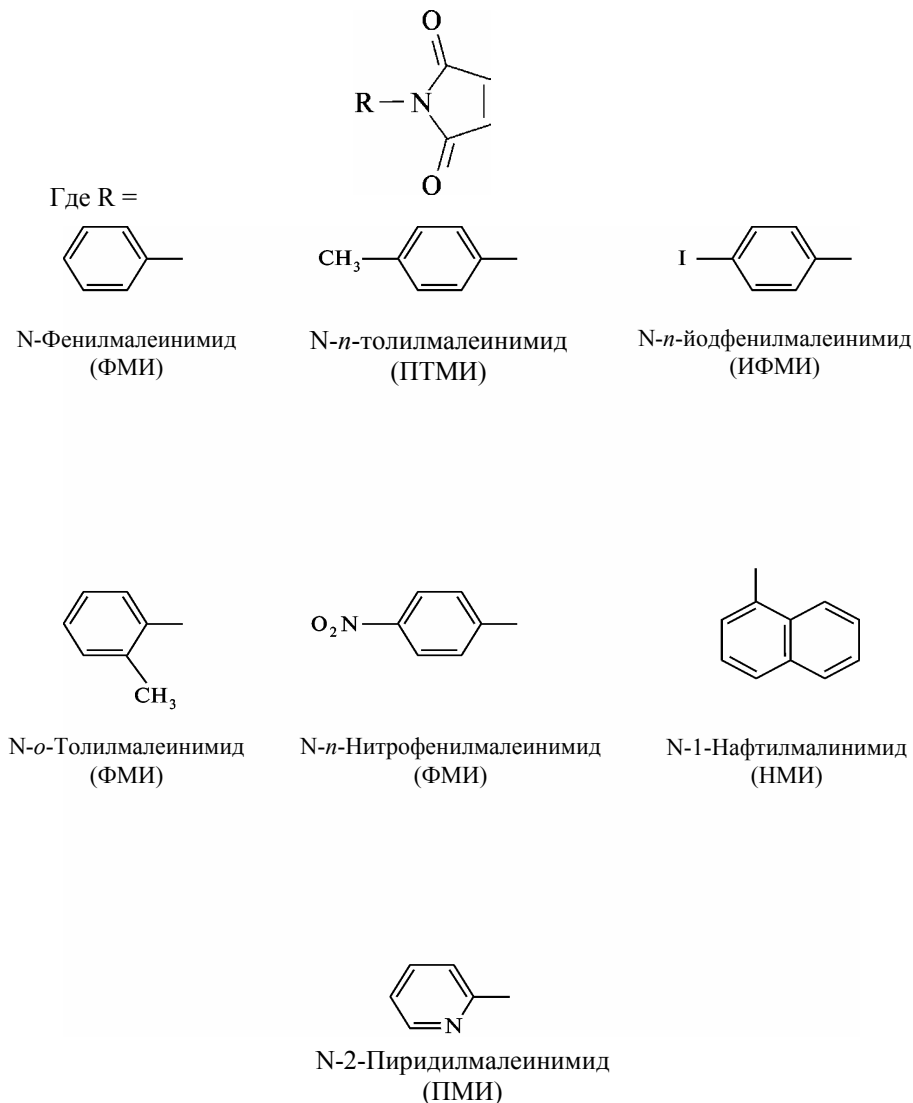


Рис. 2.1. Структурные формулы мономалеинимидов

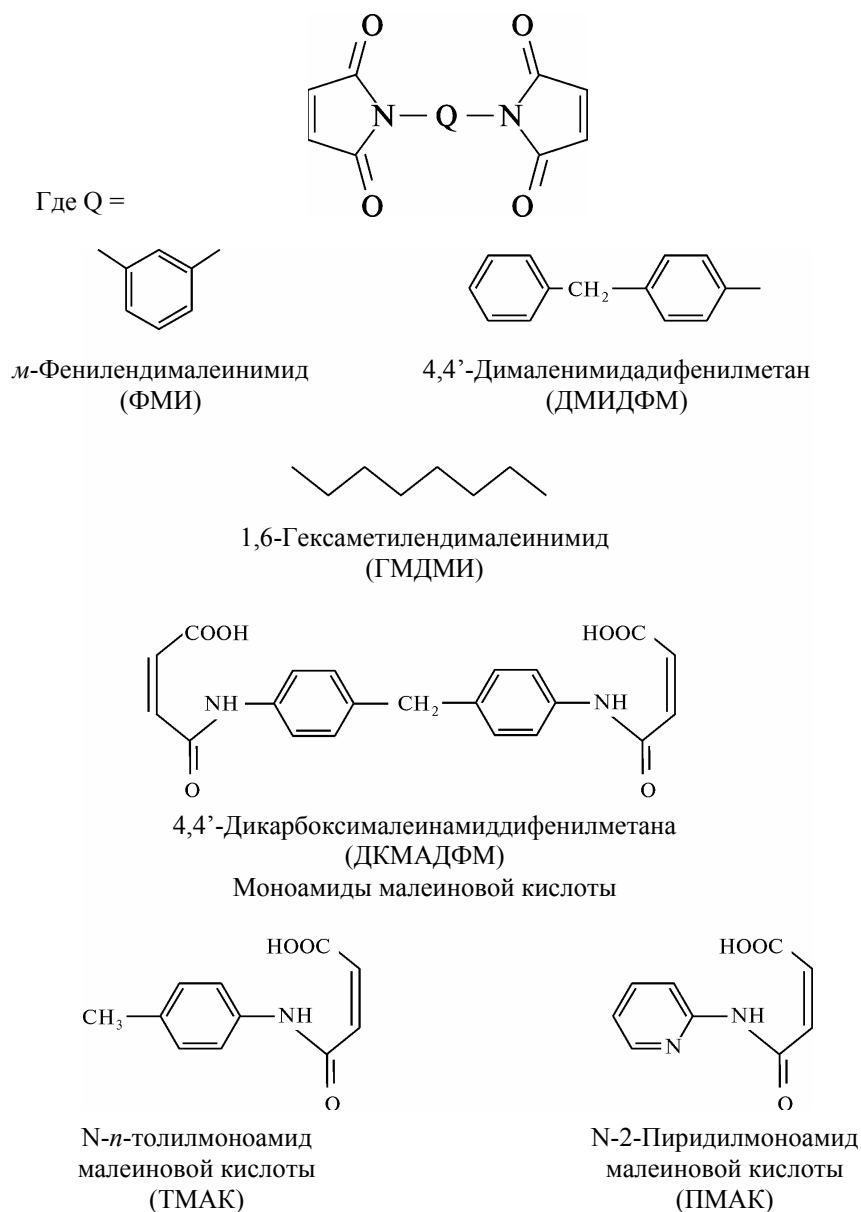
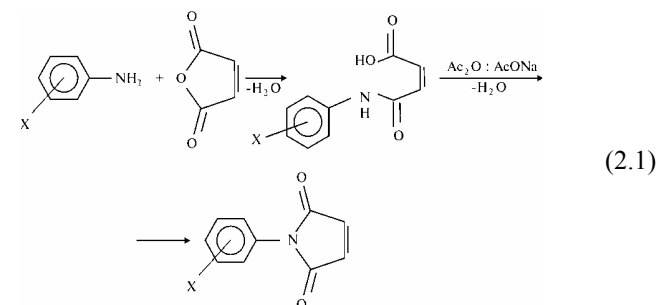


Рис. 2.2. Структурные формулы дималеинимидов и моноамидов малеиновой кислоты

2.2.2. Синтез мономалеинимидов. Из полученных амидов малеиновой кислоты были синтезированы исследованные малеинимиды, которые получали следующим образом.

В круглодонной колбе на 250 мл, снабженной обратным холодильником, обрабатывают 0,05 М амида кислоты смесью 17 мл уксусного ангидрида и 1,5 г безводного ацетата натрия. Смесь нагревают на кипящей водяной бане до полного растворения амида кислоты и сверх того еще около получаса.

После охлаждения содержимое колбы переносят в 0,5 л холодной дистиллированной воды и оставляют на сутки. Выделившиеся кристаллы имида отсасывают на фильтре Шотта и промывают водой до исчезновения запаха уксусной кислоты и после отжатия сушат в эксикаторе в темном месте. Сухой продукт перекристаллизовывают из циклогексана, толуола или воды [69]. Синтез протекает по следующей схеме:



По приведенной методике были получены ФМИ, ОТМИ, ПТМИ, НФМИ, ИФМИ, НМИ. У всех синтезированных веществ определены температуры плавления, которые совпали с литературными данными [4, 5, 63, 64], и получены ИК-спектры (как пример спектр ФМИ на рис. 2.3). Характеристика синтезированных мономалеинимидов приведена в таблице 2.1.

Кроме совпадения температур плавления с литературными данными, главным идентификационным признаком малеинимидов является отсутствие в их ИК-спектрах полос валентных колебаний N-H-связей при 2900–3200 см⁻¹ [67], отсутствие полос Амид-I, II при 1650–1690 и 1500–1550 см⁻¹. В области 1700 см⁻¹ четко выделяется полоса колебаний сопряженной карбонильной группы. Сохранились группы полос, характерные для заместителя у атома азота имидного цикла. Так, при 1350 см⁻¹ в ИК-спектре НФМИ хорошо просматривается узкая интенсивная полоса валентных колебаний NO₂-группы. Для

o- и *n*-изомеров толилмалеинимидов в области скелетных колебаний бензольного кольца четко просматривается соответствующая структура полос при 1650–2000 см⁻¹ [67, 68]. 4,4'-дикарбоксималеинамидодифенилметан синтезировали по методике, изложенной в работе [70]. Затем многократно перекристаллизовывали из гексана до температуры плавления ДКМАДФМ 163 °С.

Таблица 2.1

Характеристика мономалеинимидов

Имид	Выход синтеза, %	T _{пл} , °С	Среда синтеза	Способ очистки
ФМИ	80,0	89–90	эфир	перекристаллизация из гексана
ОТМИ	82,3	75–76	->>-	->>-
ПТМИ	86,4	149–150	->>-	->>-
НФМИ	90,2	129–130	толуол	перекристаллизация из толуола
ИФМИ	87,5	146–148	эфир	перекристаллизация из воды
НМИ	92,6	112–113	эфир	перекристаллизация из циклогексана
ПМИ	84,7	111	эфир	->>-

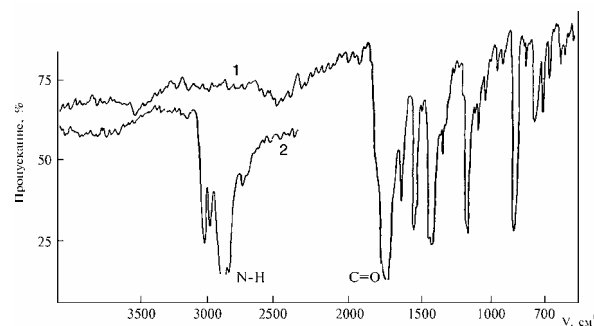


Рис. 2.3. ИК-спектры ФМИ (1) и N-фенилмоноамида малеиновой кислоты (2) (в области валентных колебаний N-H связи)

Исследованные в работе дималеинимиды были реактивами технической чистоты, которые многократно перекристаллизовывались до температур плавления, приводимых в литературе (см. табл. 2.2).

Таблица 2.2

Характеристика дималеинимидов

Имид	T _{пл} , °С	Способ очистки	Способ очистки
ФМИ	201–202	Перекристаллизация из диоксана	Иглы желтого цвета
ДМИДФМ	155–156	Перекристаллизация из толуола	Порошок светло-коричневого цвета
ГМДМИ	150	Перекристаллизация из CCl ₄	Порошок светло-коричневого цвета

2.3. Регистрация спектров поглощения

Спектры поглощения исследуемых соединений в ИК-области регистрировали на спектрофотометре *Specord 75 IR* в интервале волновых чисел 400–4000 см⁻¹ [67]. В качестве иммерсионной среды использовали бромистый калий марки х. ч. В качестве внутреннего стандарта использовали гексацианоферрат калия марки х. ч. Для получения серии ИК-спектров готовили смесь, содержащую 1% внутреннего стандарта и 2% исследуемого малеинида в 100 мг KBr и растирали в агатовой ступке, после чего прессовали таблетки при давлении и порядка 150 кг/см².

УФ-спектры поглощения исследуемых соединений регистрировали на спектрофотометре *Specord M40* в интервале длин волн 185–700 нм. В качестве иммерсионной среды использовали различные органические растворители. Готовили раствор по навеске исследуемого вещества в выбранном растворителе с концентрацией порядка 10⁻⁴–10⁻⁵ М и регистрировали его спектр поглощения, используя в качестве раствора сравнения чистый растворитель. Все спектры регистрировали и фотометрирование растворов проводили в кварцевых кюветах с $\ell=1$ см.

Спектрофотометр снабжен специальным дифференцирующим устройством, которое позволяет автоматически (с записью на ленте самописца) определять экстремальные точки спектров (положение максимумов и минимумов) в спектре поглощения соединения.

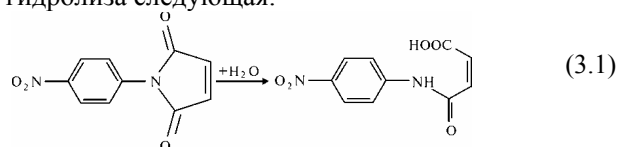
Во многих растворителях спектры поглощения получали с величины границы пропускания растворителя [72, 73].

3. ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАЛЕИНИМИДОВ В ВИДЕ *аци*-ФОРМ ИХ НИТРОСОЕДИНЕНИЙ

При изложении классификации методов определения малеинимидов мы отмечали, что отсутствуют методы первой группы, РАЦ которого является радикал у атома азота. Наличие фенильного радикала у исследованных мономалеинимидов, способного вступать в реакции диазотирования, образования хинонимидовых соединений, нитрования и другие [48], позволяет использовать его свойства для определения малеинимидов, например, применить реакцию нитрования.

3.1. Определение N-*п*-нитрофенилмалеинимида

Известно, что растворы ароматических нитросоединений, содержащих в *орто*- или *пара*-положении группу с подвижным атомом водорода, при действии щелочей окрашиваются в желтый или оранжевый цвет. Такого типа реакции часто применяют для фотометрического определения нитросоединений [48]. В числе взятых нами для исследования соединений имеется *п*-нитрофенилмалеинимид. Наличие нитрогруппы в НФМИ дает возможность использования реакции образования соли *аци*-формы. Но для этого необходим подвижный атом водорода в *орто*- или *пара*-положении к нитрогруппе. Этого можно достичь проведя гидролиз НФМИ. При растворении в концентрированной уксусной кислоте НФМИ подвергается кислотному гидролизу с преимущественным образованием соответствующего моноамида малеиновой кислоты, который в щелочной среде должен образовывать соль *аци*-формы. Возможная схема гидролиза следующая:



Этот процесс подтверждается фактом совпадения спектров поглощения растворов НФМИ и НФМАК (моноамид малеиновой кислоты) в уксусной кислоте. Максимумы спектров поглощения обоих веществ совпадают и находятся при 320 нм. Кроме того, как видно из схемы (3.1), возникший при гидролизе НФМАК, имея в

составе своей молекулы нитрогруппу в *пара*-положении к амидной группировке атомов, способен в щелочной среде образовывать *аци*-форму.

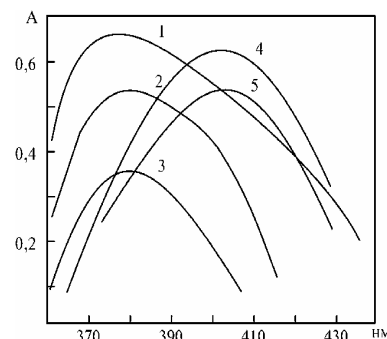
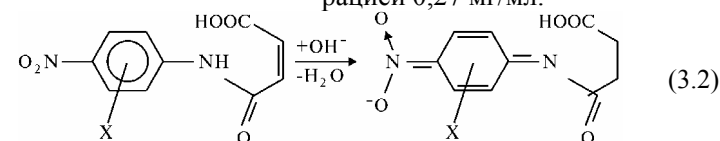


Рис. 3.1. Спектры поглощения *аци*-форм нитросоединений малеинимидов:
1 – ПТИ, 2 – ОТМИ,
3 – ФМИ, 4 – НФМИ,
5 – НМИ

Действительно, как мы установили, после приготовления раствора НФМИ в уксусной кислоте и его обработки 20% раствором NaOH образуется интенсивно окрашенный раствор с $\lambda_{\text{max}}=400$ нм (рис. 3.1). Реакция образования *аци*-формы НФМИ представлена схемой (3.2)

Определение малеинимидов в виде *аци*-формы представляет комбинацию первой и второй групп методов предложенной выше классификации.

Для разработки методики определения был использован стандартный раствор НФМИ в уксусной кислоте с концентрацией 0,27 мг/мл.



Оптимальный объем приливаемого раствора щелочи оказался равен 3,0 мл для 20-процентного раствора NaOH и совпал с теоретически рассчитанным объемом.

Для построения градуировочного графика из стандартного раствора НФМИ (0,27 мг/мл) отбирали аликвотные части (объемом не более 1 мл) в градуированные пробирки объемом 25 мл.

Затем туда же добавляли 20-процентный раствор NaOH до объема 5,0 мл и проводили фотометрирование полученных растворов при длине волны 400 нм на спектрофотометре СФ-26 в стеклянных кюветках $\ell=1$ см относительно раствора щелочи. Некоторые метрологические характеристики определения НФМИ приведены в таблице 3.1. Молярный коэффициент поглощения полученного продукта $\epsilon = (7,8 \pm 0,1) \cdot 10^3$.

Характеристики фотометрического определения НФМИ следующие:

- 1) уравнение градуировочного графика имеет вид
 $A = 0,038c + 0,03$ $r=0,999$;
- 2) диапазон определенных концентраций равен 0,5–30,0 мкг/мл;
- 3) расчетная систематическая ошибка составляет 1,9%.

По приведенной методике способом «взято-найдено» был проведен анализ контрольных проб НФМИ, результаты которого приведены в таблице 3.1. Ход определения такой же, как и при построении градуировочного графика.

Таблица 3.1

Анализ контрольных проб НФМИ ($n=5$, $P=0,95$)

Взято, мкг/мл	Найдено, мкг/мл	s_r
1,6	$1,7 \pm 0,1$	0,060
10,6	$10,7 \pm 0,2$	0,020
23,9	$24,0 \pm 0,3$	0,011

Методика. Навеску пробы малеинимида (~0,030 г) растворяют в мерной колбе емкостью 50,0 мл в 20–25 мл конц. CH_3COOH и разбавляют до метки дистиллированной водой. Из полученного раствора отбирают три серии по 5 аликвот (объемом не более 1 мл), помещают в градуированные пробирки и разбавляют до 5,0 мл 20-процентным раствором NaOH . Оптическую плотность измеряют при 400 нм относительно раствора контрольного опыта. По уравнению градуировочного графика с учетом разбавления находят концентрацию НФМИ в пробе [74]. Определения отличаются простотой, доступностью, высокой чувствительностью и хорошей воспроизводимостью, что позволяет использовать методику для анализа различных объектов, в том числе в присутствии других малеинимидов, не способных образовывать соли *аци*-формы.

С целью установления возможности использования разработанной методики для контроля за технологией получения НФМИ и превращения его в полимер исследовано влияние *n*-нитроанилина (НА, малеинового ангидрида МА), стирола и метилметакрилата (ММА) на фотометрическое определение НФМИ. За предельное значение принято увеличение относительной погрешности определения над контрольным в 2 раза. Установлено, что НА мешает определению при любых содержаниях в смеси,

МА и ММА не мешают, а стирол мешает определению НФМИ при содержании более 10%.

Результаты фотометрического определения 23,9 мкг/мл НФМИ в композиции, содержащей 40% МА, 40% ММА и 20% имида, дали значение концентрации имида $24,0 \pm 0,3$ мкг/мл (при $n=5$, $P=0,95$).

3.1.1. Расчет систематической ошибки определения. Приведенная в таблице 3.1 расчетная систематическая ошибка определения включает в себя следующие неисключенные систематические погрешности: 1) при приготовлении градуировочных растворов, включающие погрешность взвешивания и измерения объемов мерной посудой (мерными колбами, пипетками и градуированными пробирками); 2) построения градуировочного графика; 3) проведения определения [17, 75–77]. Погрешность взвешивания рассчитывается по формуле

$$Q_{\text{взв}}^2 = (2Q_1^2 + Q_2^2 + Q_3^2) \cdot 100/m, \quad (3.3)$$

где $Q_{\text{взв}}$ – суммарная погрешность взвешивания; Q_1 – Наибольшая погрешность для данных весов, определяется по ГОСТУ 24104–80 и равна $\pm 0,025$ мг; Q_2 – погрешность от неравноплечности весов, определяется по ГОСТу 24104–80 и равна $\pm 0,015$ мг; Q_3 – наибольшая допускаемая погрешность массы гирь (если не класть гири на левую чашку, то можно ею пренебречь); m – масса навески.

Погрешность измерения объемов также суммируется для каждого объема, который определяется мерной колбой, пипеткой и градуированной пробиркой. Каждая погрешность рассчитывается по формуле

$$Q_V = s_{\text{МК}} \cdot 100/V, \quad (3.4)$$

где Q_V – погрешность измерения объема; $s_{\text{МК}}$ – стандартное отклонение для мерной колбы, численно равное допустимому отклонению в емкости мерной посуды, приводимое в ГОСТе 8.234–77 (см. также [75]); V – объем меры вместимости (например, мерной колбы).

Погрешность построения градуировочного графика производится по уравнению [17]:

$$Q_{\text{гр}}^2 = (S_a/a)^2 + (S_b/b)^2 + (S_y/y)^2, \quad (3.5)$$

где $Q_{\text{гр}}$ – погрешность построения градуировочного графика, представленного уравнением

$$y = a + bx; \quad (3.6)$$

s_a – стандартное отклонение величины a ; s_b – стандартное отклонение величины b ; s_y – стандартное отклонение величины y .

Далее проверяется значимость a по уравнению

$$t_a = s_a/a < t_{\text{табл.}}, \quad (3.7)$$

где t – коэффициент Стьюдента. Коэффициент a незначим при условии, что $t_a < t_{\text{табл.}}$. По величине a можно оценивать величину систематической ошибки. Проверяется гипотеза линейности градуировочного графика по критерию Фишера – F : гипотеза линейности принимается, если

$$F_{\text{экс}} = s_{\text{ср}}^2 / s_{\text{вн.пар}}^2 < F_{\text{табл.}}, \quad (3.8)$$

где $s_{\text{ср}}$ – дисперсия разброса средних значений; $s_{\text{вн.пар}}$ – дисперсия разброса внутрисерийных определений, которая проверяется на однородность по критерию Кохрана [76].

Рассчитывается неисключенная суммарная систематическая погрешность:

$$Q = 1,1 (Q_{\text{взв}}^2 + Q_v^2 + Q_{\text{гр}}^2)^{1/2}. \quad (3.9)$$

Приведенная схема расчета взята из методических указаний Министерства минеральных удобрений и Министерства химической промышленности СССР МУ 113–03–1–84 «Порядок проведения и содержание работ по метрологической аттестации методик выполнения измерений химического состава и физико-химических свойств веществ на предприятиях и в организациях азотной промышленности» (М., 1984). В настоящее время методики выполнения измерений регламентирует ГОСТ Р 8.563–96.

Необходимо отметить, что расчеты по приведенной методике дают завышенную (максимально возможную) неисключенную сис-

тематическую погрешность, так как все погрешности суммируются без учета знаков. В реальных условиях погрешности могут частично взаимно компенсироваться, уменьшая величину систематической погрешности.

3.2. Нитрование и получение солей *аци*-форм малеинимидов

Возможность определения НФМИ в виде соли *аци*-формы позволяет распространить этот способ на другие N -фенилзамещенные малеинимиды, но только после предварительного гидролиза и нитрования. Поскольку соли *аци*-формы поглощают в интервале длин волн 400–500 нм, то это позволяет использовать вместо дорогостоящих спектрофотометров гораздо более дешевые фотоэлектродориметры, что может удешевить аналитические определения малеинимидов этим методом.

3.2.1. Гидролиз N -фенилзамещенных малеинимидов. Как и в случае НФМИ, в качестве растворителя и одновременно гидролизующего реагента для мономалеинимидов была выбрана концентрированная ($d=1,38 \text{ г/см}^3$) уксусная кислота, которая способствует превращению неактивных в реакции образования *аци*-форм малеинимидов в образующие *аци*-формы соответствующие амиды малеиновой кислоты. В качестве растворителя и гидролизующего агента при приготовлении стандартных растворов дималеинимидов была выбрана концентрированная азотная кислота, также позволяющая получать продукты, способные после предварительного нитрования образовывать окрашенные соли *аци*-форм.

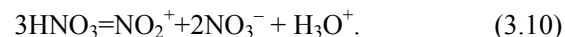
Было исследовано гидролизующее действие концентрированной уксусной кислоты на мономалеинимиды. Так как предполагалось образование устойчивой промежуточной формы амида малеиновой кислоты (схема 3.2), были получены и сопоставлены спектры поглощения малеинимидов и соответствующих амидов кислоты с одинаковой молярной концентрацией в среде концентрированной уксусной кислоты. Спектральные характеристики малеинимидов (МИ) и амидов кислоты (АК) в концентрированной уксусной кислоте приведены в таблице 3.2. Как видно из таблицы, спектральные характеристики этих соединений совпадают, и можно считать, что концентрированная уксусная кислота переводит моно-

малеинимиды в гидролизаты – соответствующие амиды малеиновой кислоты. Этот процесс происходит практически мгновенно при растворении навески имида в кислоте. Поэтому концентрированную уксусную кислоту следует признать наилучшим гидролизующим реагентом для мономалеинимидов. Полученные растворы малеинимидов в уксусной кислоте устойчивы в течение более двух недель.

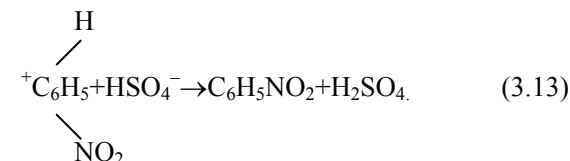
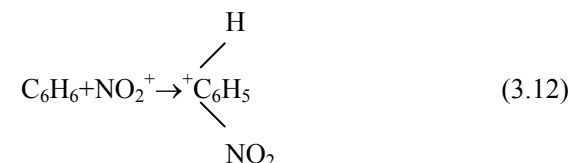
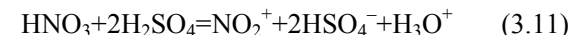
Таблица 3.2
Спектральные характеристики МИ и АК в конц. CH_3COOH

Имид	λ max (МИ), нм	λ max (АК), нм	ε max (МИ), л $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$	ε max (АК), л $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$
ОТМИ	285	284	1400 ± 50	1350 ± 100
ПТМИ	271	271	3100 ± 100	3000 ± 60
ФМИ	270	271	1500 ± 80	1700 ± 100
НФМИ	320	320	14250 ± 150	15000 ± 250
НМИ	285	283	4800 ± 100	4500 ± 200

3.2.2. Нитрование N-фенилмалеинимидов. Нитрование N-фенилмалеинимидов можно сопоставить с нитрованием производных бензола, имеющих один-два заместителя, от которых существенно зависит вхождение нитрогруппы в *орто*-, *мета*- или *пара*-положение к заместителям. Для нитрования N-фенилмономалеинимидов использовались различные нитрующие смеси: концентрированных азотной и уксусной кислот [78], концентрированных серной и азотной кислот [79], растворы нитратов щелочных металлов или аммония в концентрированной серной кислоте [80], азотная кислота в избытке. Во всех случаях электрофильным реагентом, внедряющимся в молекулу фенилмалеинимида, является катион нитрония NO_2^+ [79], который образуется в этих нитрующих смесях. Так, в концентрированной азотной кислоте катион нитрония образуется вследствие автопротолиза:



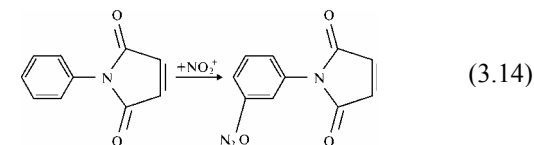
В смеси азотной и серной кислот и в растворах нитратов в серной кислоте катион NO_2^+ образуется в результате кислотно-основного взаимодействия, в котором молекула HNO_3 выступает в роли основания:



Поскольку нитроний-ион является электрофильным, он атакует доступные электроны π -облака бензола. В результате этой атаки (стадия 3.12) возникает ковалентная связь между нитроний-ионом и одним из атомов углерода кольца, и образуется карбониевый ион. Как только появляется этот ион, он сразу теряет ион водорода, давая конечные продукты. Содержание катиона нитрония в смеси зависит от соотношения в ней реагирующих компонентов.

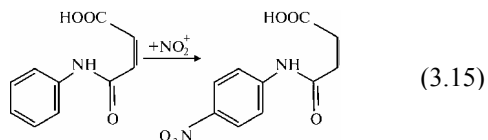
Нитрование фенилмалеинимидов возможно двумя путями: нитруется либо непосредственно малеинимид, либо после гидролиза соответствующий мономалеинамид.

Если в реакцию вступает малеинимид, то малеинимидная группировка, являясь электронно-акцепторным заместителем, ориентирует входящую нитрогруппу в *мета*-положение фенильного радикала:



Полученный продукт не способен образовывать соль *аци*-формы, так как не имеет в составе своей молекулы подвижного атома водорода в *пара*-положении к вошедшей нитрогруппе.

Если в реакцию вступает моноамид малеиновой кислоты (схема 3.15), то образующийся продукт может дать соль *аци*-формы в щелочной среде.



(3.15)

Амидная группировка атомов, являясь электронно-донорным заместителем, будет ориентировать входящую нитрогруппу в *пара*-положение в случаях ФМИ, НМИ и ОТМИ. Для ОТМИ этому также способствует занятость *орто*-положения. Для ПТМИ входящая нитрогруппа будет ориентироваться в *орто*-положение. Следует отметить, что возможно образование полинитросоединений постоянного состава (смесь *орто*-, *мета*- и *пара*изомеров) подобно нитробензолам [79, 81, 82].

Нами были проведены специальные исследования по нахождению оптимальных условий нитрования и получения *аци*-формы нитросоединений:

- нахождение оптимального нитрующего реагента;
- время нитрования;
- влияние температуры;
- соотношение количества нитрующей смеси и раствора определяемого вещества;
- выявление концентрации и объема приливаемого раствора щелочи.

Были исследованы следующие нитрующие реагенты:

- концентрированная азотная кислота плотностью 1,38 г/см³ в избытке;
- смесь равных объемов концентрированных азотной и серной (плотностью d=1,98 г/см³) кислот;
- смесь равных объемов концентрированных азотной и уксусной (d=1,04 г/см³) кислот;
- 10 % раствор нитрата калия в конц. H₂SO₄;
- 20 % раствор нитрата аммония в конц. H₂SO₄.

Определение оптимального количества нитрующей смеси проводилось следующим образом. К 1 мл стандартного раствора малеинимида (1,0 мг/мл) приливали 2–3 мл исследуемой нитрующей смеси и после часовой выдержки раствор нейтрализовывали и доводили до объема 20 мл 20% раствором NaOH в градуированной пробирке. Полученные окрашенные растворы оценивали визуально по интенсивности окраски. Аналогичные эксперименты были проведены с растворами дималеинимидов в азотной кислоте.

Для определения оптимальных условий проведения нитрования были получены спектры поглощения *аци*-форм нитросоединений, в различных нитрующих смесях. Они оказались идентичными, имели одинаковое значение λ_{max} и отличались только интенсивностью окраски растворов, что объясняется различной степенью образования нитросоединений. Спектры поглощения солей *аци*-форм нитросоединений малеинимидов приведены на рисунке 3.1. Они представляют собой широкие неструктурированные полосы со сглаженными максимумами поглощения, что позволяет без большой ошибки проводить определения при 400 нм на фотоэлектрорекордире. В таблице 3.3. приведены спектральные характеристики *аци*-форм изученных моно- и дималеинимидов.

Оптимальное соотношение реагентов, время нитрования, температура, объем 20% раствора щелочи определялись из зависимостей оптической плотности от соответствующего параметра.

Таблица 3.3
Спектральные характеристики *аци*-форм малеинимидов (n=5; P=0,95)

Имид	λ_{max} , нм	ε_{max} , М ⁻¹ см ⁻¹ л
ОТМИ	375	3100±50
ПТМИ	374	3300±100
ФМИ	377	3480±80
НМИ	403	7200±200
ФДМИ	400	2140±100
ДМИДФМ	390	4150±150

Оптимальные условия: нитрующая смесь – 2,0–2,5 мл 10% раствора NaNO₃ в конц. H₂SO₄ на 1 мг определяемого имида, время нитрования 10 мин при 20–25 °С для ОТМИ, ПТМИ, НМИ и 30 мин для ФДМИ и ДМИДФМ. Для ФМИ – 2,0–2,5 мл смеси равных объемов концентрированных серной и азотной кислот, время нитрования 60 мин при 20 °С. Оптимальная концентрация щелочи – 20% раствор NaOH, которым нейтрализуется и доводится до общего объема 20 мл раствор определяемого малеинимида.

3.2.3. Определение мономалеинимидов. Для получения уравнения градуировочного графика для фотометрического определения мономалеинимидов в виде *аци*-форм их нитросоединений точную навеску имида (0,0478 г – ОТМИ, 0,0470 г – ПТМИ, 0,0520 г – ФМИ и 0,0325 г – НМИ) растворяли в мерной колбе на 50 мл в концент-

рированной уксусной кислоте. Полученные исходные стандартные растворы содержат 0,56–1,04 мг/мл малеинимида.

Из стандартного раствора отбирали аликвотные части (объем не более 1,0 мл) и вносили в 10 градуированных пробирок объемом 25 мл. Туда же добавляли по 2 мл 10% раствора KNO_3 в конц. H_2SO_4 либо по 2 мл нитрующей смеси $\text{H}_2\text{SO}_4\text{:HNO}_3 = 1\text{:}1$ (при определении ФМИ) и после выдержки при комнатной температуре в течение 10 мин или 60 мин (при определении ФМИ) нейтрализовали и доводили до объема 20 мл 20% раствором NaOH . После чего растворы фотометрировали при длине волны максимума полосы поглощения ациформы соответствующего имида (табл. 3.4) на спектрофотометре СФ-26 в 1 см стеклянных кюветах относительно раствора холостого опыта. С целью уменьшения суммарной величины случайных отклонений проводилось 5 серий таких определений. Уравнения градуировочных графиков для каждого малеинимида, полученные по МНК на персональном компьютере, и некоторые характеристики определения контрольных проб малеинимидов приведены в таблице 3.4.

Таблица 3.4

Некоторые характеристики определения мономалеинимидов в виде *аци*-форм их нитросоединений

Имид	Уравнение градуировочной зависимости	Диапазон определяемых концентраций, мкг/мл	Расчетная систематическая ошибка, %
ОТМИ	$A=0,160c+0,008$ $R=0,998$	0,5–50,0	2,2
ПТМИ	$A=0,0170c+0,006$ $R=0,997$	0,9–50,0	2,6
ФМИ	$A=0,0203c+0,009$ $R=0,999$	0,9–60,0	2,4
НФМИ	$A=0,0446c+0,005$ $R=0,998$	0,5–30,0	3,4
НМИ	$A=0,0320c+0,006$ $R=0,999$	0,6–30,0	1,8

По разработанной методике был проведен анализ контрольных проб мономалеинимидов [83–85].

Таблица 3.5

Анализ контрольных проб мономалеинимидов ($n=5$; $P=0,95$)

Имид	Взято, мкг/мл	Найдено, мкг/мл	s_r
ОТМИ	3,8	$4,0 \pm 0,2$	0,050
	45,5	$46,1 \pm 0,8$	0,022
ПТМИ	3,7	$3,9 \pm 0,3$	0,080
	49,3	$49,8 \pm 0,8$	0,020
ФМИ	4,6	$4,9 \pm 0,3$	0,070
	23,4	$23,2 \pm 0,2$	0,011
НМИ	2,3	$2,4 \pm 0,2$	0,070
	27,6	$27,6 \pm 0,3$	0,010

Ход анализа. Навеску пробы имида (~0,02500 г) растворяют в мерной колбе на 25,0 мл в 10–15 мл конц. CH_3COOH и разбавляют дистиллированной водой до метки. Из полученного раствора отбирают три серии по 5 аликвот в градуированные пробирки. Затем в каждую пробирку приливают по 2 мл нитрующей смеси и после операций, аналогичных построению градуировочного графика, проводят фотометрирование полученных растворов при характеристической длине волны. По величине измеренной оптической плотности, пользуясь уравнением градуировочного графика и учитывая разбавление, находят концентрацию имида в пробе. Результаты определений контрольных проб малеинимидов приведены в таблице 3.5.

3.2.4. Определение дималеинимидов. Спектральные характеристики *аци*-форм нитросоединений дималеинимидов приведены в таблице 3.6 и на рисунке 3.2. Для построения градуировочного графика точную навеску вещества (0,02500 г) растворяют в мерной колбе на 25,0 мл в концентрированной азотной кислоте. Полученный раствор содержит 1 мг/мл дималеинимида. Из этого раствора отбирают аликвотные части, помещают в градуированные пробирки и вносят по 2,0 мл нитрующей смеси (10% раствор KNO_3 в конц. H_2SO_4). Через 30 мин содержимое пробирок нейтрализуют и добавляют до объема 20 мл 20% раствором NaOH .

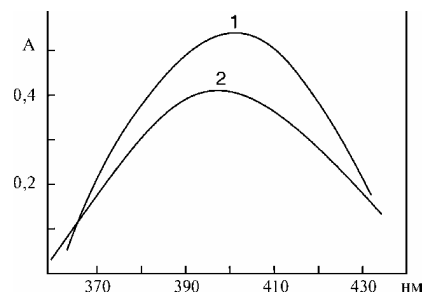


Рис. 3.2. Спектры поглощения *аци*-форм дималеинимидов: 1 – ФДМИ, 2 – ДМИДФМ

Полученные ярко-желтые растворы фотометрируют при 400 нм на спектрофотометре СФ-26 в кюветках с $l=1$ см относительно раствора холостого опыта. По полученным данным по МНК рассчитывают уравнения градуировочных графиков, которые как и некоторые характеристики определения дималеинимидов в виде *аци*-форм нитросоединений приведены в таблице 3.6.

Таблица 3.6

Некоторые характеристики определения дималеинимидов в виде *аци*-форм их нитросоединений

Имид	Уравнение градуировочной зависимости	Диапазон определяемых концентраций, мкг/мл	Расчетная систематическая ошибка, %
ФДМИ	$A=0,0080c-0,010$ $r=0,996$	2,5–100,0	2,8
ДМИДФМ	$A=0,0116c+0,015$ $r=0,992$	1,5–90,0	1,7

По методике, аналогичной изложенной выше [86], провели определение содержания дималеинимидов в контрольных пробах. Результаты определений контрольных проб дималеинимидов даны в таблице 3.7.

Таблица 3.7

Анализ контрольных проб дималеинимидов ($n = 5$; $P = 0,95$)

Дималеинимид	Взято, мкг/мл	Найдено, мкг/мл	s_r
ФДМИ	5,0	$4,8 \pm 0,3$	0,047
	10,0	$10,5 \pm 0,6$	0,050
	50,0	$48,7 \pm 1,9$	0,031
ДМИДФМ	5,0	$4,9 \pm 0,1$	0,025
	10,0	$10,1 \pm 0,7$	0,061
	50,0	$49,6 \pm 1,5$	0,024

Приведенные данные фотометрического определения малеинимидов в виде *аци*-форм их нитросоединений по метрологическим характеристикам не уступают способам их фотометрического определения по методике, предложенной в [46], а по чувствительности определения достигается существенное (примерно на два порядка) улучшение. Кроме того, несмотря на четырехстадийную схему анализа определения способ характеризуются хорошей воспроизводимостью и небольшой систематической ошибкой.

Так как полученные растворы ярко окрашены, а сама методика определения отличается простотой, то вполне возможно ее использование для создания тест-метода определения малеинимидов.

Таким образом, фотометрический метод определения малеинимидов, основанный на образовании *аци*-формы их нитросоединений, применен для определения пяти мономалеинимидов и двух дималеинимидов. На основании этого можно предположить, что если в молекуле малеинимида содержится фенильный радикал с неполностью замещенными атомами водорода, то возможно определение такого имида в виде *аци*-формы после предварительных процессов гидролиза и нитрования. Изложенный метод имеет удовлетворительные метрологические характеристики, однако ему присущи и следующие недостатки: относительная сложность, многостадийность, длительность определений (порядка 40–60 мин), что требует поиска других методов.

Так, возможна разработка новых методик определения малеинимидов с улучшенными характеристиками за счет сокращения числа стадий, например, используя реакцию гидролиза малеинимидов.

3.2.5. Анализ мономерных композиций фотометрическим методом по образованию *аци*-форм нитросоединений малеинимидов. С целью установления возможности использования разработанных методик для определения содержания малеинимидов в реальных объектах было проведено определение мономалеинимидов в мономерных композициях, используемых для получения полимерных композиционных материалов по [133, 134] и дималеинимидов в малеинимидных связующих типа ПАИС, ПИК, ТП, М-Ф и ИД 1 [135–137] и полимерах, полученных как автополимеризацией дималеинимида, так и сополимеризацией его с диамином.

При спектрофотометрическом определении веществ в сложных объектах основным препятствием при использовании той или

иной методики является мешающее влияние компонентов, поглощающих в характеристической области [17, 138]. Иногда это поглощение незначительно и им можно пренебречь, иногда удастся воспользоваться законом аддитивного светопоглощения – правилом Фирордта, но чаще всего приходится проводить дополнительные операции отделения мешающих веществ или определяемого компонента из анализируемого объекта, что неизбежно ухудшает метрологические характеристики анализа.

Нами были проведены исследования по определению границ мешающего влияния некоторых веществ на фотометрическое определение мономалеинимидов в виде *аци*-форм их нитро-соединений.

Наиболее часто встречающимися сопутствующими веществами в композитах на основе мономалеинимидов являются малеиновый ангидрид (МА), соответствующий амин и некоторые винильные мономеры – стирол и метилметакрилат (ММА) [114].

Для определения влияния этих веществ при определении малеинимидов предлагаемым способом готовились растворы этих соединений и малеинимидов в концентрированной уксусной кислоте, затем составлялись двухкомпонентные смеси, в которых варьировалась доля мешающего вещества. Из полученных растворов отбирались аликвоты по 1,0 мл и обрабатывались согласно предлагаемой методике.

Пользуясь градуировочной зависимостью для определяемого малеинимида, фотометрированием полученных растворов, находили содержание малеинимида. Зная истинное содержание малеинимида и используя найденное значение, выявляли погрешность определения. За предельное значение (границу) мешающего влияния компонента принимали погрешность, превосходящую контрольное значение в 2 раза.

Границы мешающего влияния (процент содержания в двухкомпонентной смеси) этих соединений на фотометрическое определение мономалеинимидов в виде *аци*-форм их нитро-соединений представлены в таблице 3.8.

Таблица 3.8

Границы мешающего влияния (в %) МА, стирола, ММА и соответствующих аминов на фотометрическое определение мономалеинимидов

Имид	МА	Стирол	ММА	Амин
ОТМИ	80	5	25	мешает
ПТМИ	40	7	25	мешает
ФМИ	60	мешает	40	мешает
НФМИ	не мешает	10	не мешает	мешает
НМИ	40	мешает	40	мешает

Результаты, таблицы 3.8 показывают, что стирол и соответствующий амин оказывают значительное мешающее влияние на определение малеинимидов по разработанной методике. В щелочной среде уксуснокислый раствор стирола приобретает желтую окраску и сильно поглощает в области длин волн максимумов поглощения *аци*-форм. Следовательно, разработанная методика неприменима для анализа мономерных композиций на основе стирола и аминов, например, композита, содержащего стирол, МА и малеинимид по [133]. Композит, составленный по [134], содержащий 40% ММА, 20% МА и 40% малеинимида, можно анализировать по этой методике.

Таблица 3.9

Результаты анализа мономерной композиции на содержание мономалеинимидов (n = 5; P = 0,95)

Имид	Взято, мкг/мл	Найдено, мкг/мл	s _r	Относительная погрешность, %
ОТМИ	21,2	21,6±0,6	0,020	1,8
ПТМИ	19,8	20,3±0,8	0,032	2,5
ФМИ	20,4	21,0±0,7	0,030	2,9
НФМИ	23,9	24,0±0,3	0,010	0,4
НМИ	20,6	20,9±0,4	0,024	1,4

Для проведения исследований использовали стандартные растворы мономалеинимидов (см. 3.2.2) и растворы МА и ММА в концентрированной уксусной кислоте, содержащие 1,06 и 0,92 мг/мл вещества соответственно. Модель пробы готовилась смешиванием 4 мл раствора ММА, 4 мл раствора малеинимида и 2 мл

раствора МА в градуированной пробирке на 25 мл. Затем отбирали аликвотную часть полученного раствора объемом 1,0 мл и обрабатывали, как указано в 3.2.2, после чего измеряли оптическую плотность полученных растворов при характеристических длинах волн и, пользуясь уравнением градуировочного графика для соответствующего мономалеинимида, находили его содержание в пробе. Результаты определения содержания мономалеинимидов в модели реальный пробы приведены в таблице 3.9.

Как видно из данных этой таблицы, определение малеинимидов в реальном объекте характеризуется метрологическими характеристиками, схожими с определением контрольных проб. Предлагаемую методику фотометрического определения малеинимидов в виде *аци*-форм их нитросоединений можно использовать для анализа содержания мономалеинимидов в реальных объектах: мономерных композициях для получения полимерных композиционных материалов. Определение можно проводить как в исходной смеси, так и в композите, потому что по мере полимеризации соотношение между концентрациями компонентов существенно не меняется вследствие близких значений констант сополимеризации мономеров [139].

4. СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАЛЕИНИМИДОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РЕАКЦИИ ГИДРОЛИЗА

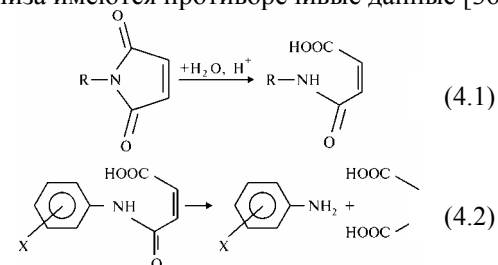
Несмотря на хорошие метрологические характеристики фотометрического определения малеинимидов в виде солей *аци*-формы методу в целом присущи следующие недостатки. Наличие многостадийности. Как и гидроксаматный, фотометрический метод имеет 4 стадии: первая – гидролиз малеинимида при растворении пробы; вторая – нитрование малеинимида; третья – обработка полученного раствора щелочью; четвертая – фотометрирование конечного раствора. Наличие многостадийности сказывается на экспрессности определений, ухудшаются их чувствительность и точность, требуются дополнительные реактивы.

Следовательно, для совершенствования методик определения малеинимидов необходимы исследования в направлении уменьшения многостадийности. Одним из таких способов является использование процесса гидролиза малеинимидов для непосредственного

их определения. В этом случае число стадий сокращается до двух: первая – гидролиз малеинимида, вторая – фотометрирование полученного раствора.

4.1. Гидролиз малеинимидов

Процесс гидролиза малеинимидов является обратным процессу их синтеза, и очевидно, что он также должен протекать стадийно через стадии (4.1) и (4.2). Конечным продуктом гидролиза может быть либо амид малеиновой кислоты согласно схеме (4.1), либо амин согласно схеме (4.2). Как показали наши исследования, тип конечного продукта зависит от гидролизующего агента. Если в качестве гидролизующего реагента использовать кислоту, то гидролиз заканчивается на стадии образования амида (схема (4.1)). Если в качестве гидролизующего реагента использовать щелочь, то образуются амин и малеиновая кислота. Авторы работы [39] подтвердили это методом тонкослойной хроматографии. Относительно кислотного гидролиза имеются противоречивые данные [36].



Так как при определении малеинимидов в виде гидролизатов происходит разрушение имидного цикла по связи N-C с образованием соответствующих малеинамидокислот и других продуктов, то по принятой классификации эти способы можно отнести ко второй группе способов анализа малеинимидов.

Для проведения гидролиза мономалеинимидов нами была выбрана среда 0,1 М хлороводородной кислоты, а для дималеинимидов – концентрированная азотная кислота, так как они устойчивы и подвергаются гидролизу только в концентрированных растворах H_2SO_4 и HNO_3 или в 25% растворе NaOH при нагревании. Разбавленные растворы кислот и щелочи на них не действуют.

Было выяснено, что при нагревании на водяной бане в колбе с обратным холодильником при температуре 85–90 °С растворов моноmaleимидов в среде 0,1 М НСl даже в течение 1,5–2 часов амин не образуется. Если гидролиз проводить в среде 20% раствора NaOH, даже после непродолжительного (меньше минуты) нагревания образуется амин, который легко идентифицируется по появлению характерного оранжевого окрашивания в реакции с β-нафтолом [87]. При нагревании в течение 3 мин щелочного раствора maleимиды амин можно обнаружить органолептически, по появлению характерного запаха раствора и выделяющихся из холодильника паров.

Аналогичные исследования моноамида maleиновой кислоты показали такие же результаты: в кислой среде с ним ничего не происходит, а в щелочной сразу же образуется амин. Для проверки предположения, что при гидролизе maleимидов в среде 0,1 М НСl образуется соответствующий амид maleиновой кислоты, были получены спектры поглощения растворов maleимидов и соответствующих им амидов maleиновой кислоты в 0,1 М хлороводородной кислоте при одинаковой молярной концентрации обоих соединений. Приведенные на рисунке 4.1 спектры поглощения maleимидов и амидов кислоты на рисунке 4.2 совпадают в пределах ошибки эксперимента. Характеристические максимумы спектров поглощения моноmaleимидов (МИ), амидов кислот (АК) приведены в таблице 4.1. Данные рисунков 4.1, 4.2, таблицы 4.1 показывают, что при проведении гидролиза maleимидов в среде 0,1 М раствора хлороводородной кислоты процесс останавливается на первой ступени – образуется соответствующий моноамид maleиновой кислоты.

Кроме того, они показывают возможность использования их для спектрофотометрического определения maleимидов, используя процесс гидролиза моноmaleимидов.

В случае димaleимидов процесс гидролиза должен происходить гораздо сложнее. При этом в реакцию могут вступать и одна имидная группа, и две. Кроме того, могут образоваться и свободные амины, так как гидролизующими агентами являются концентрированные растворы кислот. Из димaleимидов в указанных условиях будет образовываться равновесная смесь четырех соединений: maleимид – амид кислоты, диамид двухосновной кислоты, амид maleиновой кислоты – амин и диамин. Образование диамина при гидролизе диимида подтверждается данными работ [36, 45], в которых димaleимиды определялись по реакции диазотирования образовавшихся аминов.

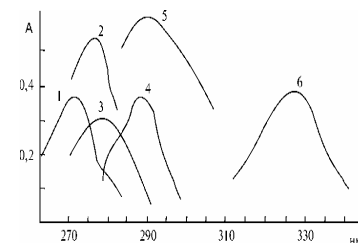


Рис. 4.1. спектры поглощения продуктов гидролиза maleимидов в 0,1 М НСl: 1 – ФМИ; 2 – ОТМИ; 3 – ПТМИ; 4 – НФМИ; 5 – ИФМИ; 6 – НМИ

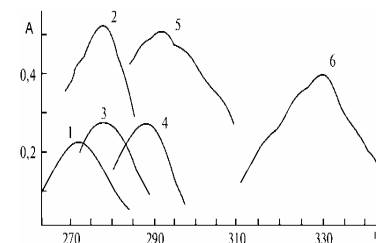


Рис. 4.2. Спектры поглощения моноmaleинамидов в 0,1 М НСl: 1 – ФМА; 2 – ОТМА; 3 – ПТМА; 4 – НФМА; 5 – ИВМА; 6 – РМА

Таблица 4.1
Характеристические максимумы АК и МИ в 0,1 М НСl

Имид	λ_{max} , АК, нм	λ_{max} , МИ, нм	ε_{max} , М ⁻¹ см ⁻¹ л, для АК
ОТМИ	290	291	1240±80
ПТМИ	278	277	2800±50
ФМИ	272	272	1700±100
НФМИ	328	329	15200±200
ИФМИ	277	277	9200±100
НМИ	289	288	4420±50

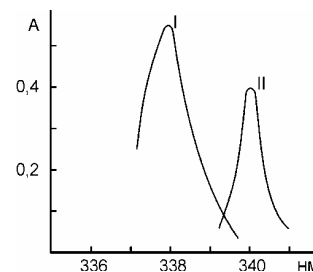


Рис. 4.3. Спектры поглощения димaleимидов в конц. HNO₃: 1 – ДМИДФМ; 2 – ФДМИ

Из соображений техники безопасности, а также экономии растворы димaleимидов после растворения пробы в концентрированной азотной кислоте можно разбавлять водой вплоть до 1,0 М концентрации, что было проверено специальными опытами.

Спектры поглощения растворов ФДМИ и ДМИДФМ в концентрированной азотной кислоте приведены на рисунке 4.3.

Для определения оптимальных условий гидролиза maleимидов для

их спектрофото-метрического определения в виде гидролизатов было исследовано влияние времени гидролиза их растворов.

В случае мономалеинимидов оно оказалось равным 50 ± 10 мин. В случае дималеинимидов гидролиз в конц. HNO_3 происходит практически мгновенно. Оптимальными условиями для спектрофотометрического определения малеинимидов в виде гидролизатов являются:

– для мономалеинимидов гидролиз в среде 0,1 М HCl в течение 50–60 мин. при температуре $85\text{--}90^\circ\text{C}$ с последующим фотометрированием растворов при характеристической длине волны (возможно увеличение концентрации кислоты до 0,2 М), полученные растворы устойчивы в течение нескольких суток;

– для дималеинимидов гидролиз в среде концентрированной азотной кислоты ($d=1,38 \text{ г/см}^3$) в течение 1 минуты с последующим фотометрированием полученного раствора при характеристической длине волны.

4.2. Спектрофотометрическое определение мономалеинимидов в виде продуктов гидролиза

Построение градуировочного графика для спектрофотометрического определения мономалеинимидов в виде продуктов гидролиза. Навеску определяемого малеинимида (0,0250 г) помещают в мерную колбу емкостью 250 мл и растворяют в дистиллированной воде. Полученный стандартный раствор содержит 100 мкг/мл вещества.

Аликвотные части полученного раствора помещают в градуированные пробирки и доводят до объема 10 мл 0,1 М раствором HCl . Пробирки закрывают пробками со вставленными стеклянными трубками для конденсации паров и нагревают при температуре $85\text{--}90^\circ\text{C}$ (на кипящей водяной бане) в течение 50 мин. После охлаждения раствор фотометрируют при длине волны, характерной для каждого имида на спектрофотометре СФ-26 в кварцевых кюветах с $l=1$ см относительно 0,1 М раствора HCl . Уравнения градуировочных графиков и некоторые метрологические характеристики (диапазон определяемых концентраций и расчетная систематическая ошибка) для исследованных малеинимидов приведены в таблице 4.2.

По разработанной методике был проведен анализ контрольных проб мономалеинимидов.

Таблица 4.2
Некоторые характеристики определения мономалеинимидов в виде гидролизатов

Имид	Уравнение градуировочной зависимости, коэф. коррел.	Диапазон определяемых концентраций, мкг/мл	Расчетная систематическая ошибка, %
ОТМИ	$A=0,0060C+0,007$ $r=0,998$	1,0–100,0	2,2
ПТМИ	$A=0,0130C+0,004$ $r=0,998$	1,0–100,0	2,4
ФМИ	$A=0,0093C+0,005$ $r=0,989$	1,0–100,0	2,7
НФМИ	$A=0,0646C+0,005$ $r=0,999$	0,5–10,0	4,5
ИФМИ	$A=0,0300C+0,002$ $r=0,999$	1,0–70,0	1,6
НМИ	$A=0,0200C+0,002$ $r=0,998$	1,0–100,0	1,8

Ход определения. Точную навеску сухого вещества (0,010 г) растворяют в мерной колбе на 100 мл в дистиллированной воде. Из полученного раствора отбирают две серии из 5 аликвот (0,5 и 7,0 мл) в градуированные пробирки и разбавляют до объема 10 мл 0,1 М раствором HCl . Далее поступают так же, как при получении уравнений градуировочных графиков. Фотометрируют полученные растворы при характеристической длине волны и, пользуясь уравнением градуировочного графика с учетом разбавления, находят концентрацию имида в пробе. Результаты анализа контрольных проб мономалеинимидов приведены в таблице 4.3 [88, 89, 103].

Таблица 4.3
Анализ контрольных проб мономалеинимидов ($n = 5$, $P = 0,95$)

Имид	Взято, мкг/мл	Найдено, мкг/мл	s_r	Имид	Взято, мкг/мл	Найдено, мкг/мл	s_r
ОТМИ	5,0	$5,7 \pm 0,7$	0,047	НФМИ	1,0	$0,8 \pm 0,4$	0,170
	70,0	$71,2 \pm 1,2$	0,030		7,0	$7,4 \pm 0,9$	0,043
ПТМИ	5,0	$4,8 \pm 0,4$	0,070	ИФМИ	5,0	$5,5 \pm 0,5$	0,060
	70,0	$69,1 \pm 0,9$	0,051		30,0	$29,2 \pm 1,2$	0,027
ФМИ	5,0	$5,1 \pm 0,3$	0,050	НМИ	5,0	$4,9 \pm 0,4$	0,030
	70,0	$58,9 \pm 1,1$	0,016		30,0	$28,7 \pm 1,4$	0,022

Как следует из таблицы 4.3, определение мономалеинимидов в виде продуктов гидролиза имеет достаточно низкие пределы обнаружения и, соответственно, более высокие значения молярных коэффициентов поглощения ϵ гидролизатов.

4.3. Гидролиз мономалеинимидов уксусной кислотой

Описанный способ определения мономалеинимидов с помощью гидролиза имеет некоторые недостатки. Необходимость нагрева гидролизующих образцов малеинимидов и связанные с этим контроль и регулировка температуры, а также относительная длительность процесса гидролиза (около часа) и использование специальных приспособлений типа воздушных холодильников для конденсации паров раствора. Это привело нас к поискам более удобного гидролизующего реагента. В результате проведенных исследований мы установили, что таким реагентом является концентрированная уксусная кислота, в которой образцы мономалеинимидов гидролизуются без нагрева практически мгновенно.

Техническими результатами использования уксусной кислоты являются: сокращение времени определения, устранение стадии нагрева анализируемых растворов, что приводит к упрощению определений, повышает их надежность и устраняет возможные потери анализируемого компонента при кипячении.

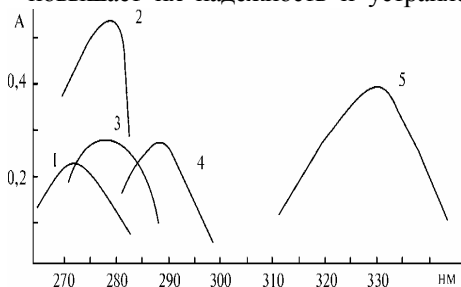


Рис. 4.4. Спектры поглощения продуктов гидролиза малеинимидов в конц. CH_3COOH : 1 – ФМИ; 2 – ОТМИ; 3 – ПТМИ; 4 – НФМИ; 5 – НМИ

Механизм гидролиза мономалеинимидов в уксусной кислоте, очевидно, такой же как и в 0,1 М растворе HCl : гидролиз заканчивается на стадии образования соответствующих моноамидов малеиновой кислоты, что подтверждают спектры поглощения мономалеинимидов в уксусной кислоте (рис. 4.4). Они практически совпадают со спектрами поглощения мономалеинимидов в 0,1 М растворе HCl (табл. 4.4).

Таблица 4.4
Спектральные характеристики гидролизатов малеинимидов в CH_3COOH и 0,1 М HCl

Имид	λ_{max} , нм (CH_3COOH)	ϵ_{max} , $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ (CH_3COOH)	λ_{max} , нм (HCl)	ϵ_{max} , $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ л (HCl)
ФМИ	270	1650 ± 80	272	1800 ± 100
ОТМИ	290	1400 ± 100	291	1240 ± 80
ПТМИ	275	3100 ± 100	277	2800 ± 50
НФМИ	328	15200 ± 100	329	15200 ± 100
НМИ	288	4400 ± 100	288	4400 ± 100

Таблица 4.5
Некоторые характеристики определения мономалеинимидов при гидролизе в CH_3COOH

Имид	Уравнение градуировочной зависимости, коэф. коррел.	Диапазон определяемых концентраций, мкг/мл	Расчетная систематическая ошибка, %
ОТМИ	$A = 0,0059c + 0,006$ $r = 0,9996$	0,5–100,0	2,1
ПТМИ	$A = 0,0127c + 0,002$ $r = 0,9997$	0,5–80,0	2,4
ФМИ	$A = 0,0092c + 0,002$ $r = 0,9992$	0,3–100,0	2,7
НФМИ	$A = 0,064c + 0,001$ $r = 0,9999$	0,5–30,0	4,5
НМИ	$A = 0,020c + 0,002$ $r = 0,998$	0,4–80,0	2,8

Получение уравнений градуировочных графиков при гидролизе мономалеинимидов в конц. CH_3COOH . Точную навеску мономалеинимида (25,00 мг) помещают в мерную колбу емкостью 25 мл и растворяют в конц. CH_3COOH при комнатной температуре. Стандартный раствор содержит 1,00 мг/мл мономалеинимида. Далее в 10 градуированных пробирок емкостью 25,0 мл вносят аликвоты стандартного раствора от 0,01 до 1,00 мл и доводят до объема 10,0 мл конц. CH_3COOH . После чего растворы фотометрируют при характеристической длине волны (табл. 4.4) для каждого малеинимида на спектрофотометре СФ-26 в кварцевых кюветках с толщиной поглощающего света 1 см относительно концентрированной уксусной кислоты. Уравнения градуировочных

графиков и некоторые метрологические характеристики приведены в таблице 4.5.

Методика определения. Точную навеску сухого вещества моноmaleинимида (25,00 мг) помещают в мерную колбу емкостью 25,0 мл и растворяют в конц. CH_3COOH . Далее из полученного раствора в 10 градуированных пробирок вносят две серии алиquot (объемом менее 1,00 мл) доводят до объема 10 мл концентрированной уксусной кислотой. Растворы фотометрируют при характеристической длине волны для каждого моноmaleинимида. Далее с помощью уравнения градуировочного графика, учитывая разбавление растворов, находят содержание maleинимида в контрольной пробе. Результаты определения контрольных проб моноmaleинимидов приведены в таблице 4.6.

Таблица 4.6

Анализ контрольных проб моноmaleинимидов при гидролизе в конц. CH_3COOH ($n = 5$; $P = 0,95$)

Имид	Взято, мкг/мл	Найдено, мкг/мл	s_f	Имид	Взято, мкг/мл	Найдено, мкг/мл	s_f
ОТМИ	5,0	4,9±0,2	0,033	НФМИ	1,0	1,0±0,1	0,080
	50,0	49,1±1,2	0,020		5,0	4,9±0,1	0,033
ПТМИ	5,0	5,0±0,2	0,032	НМИ	5,0	4,9±0,1	0,032
	50,0	49,1±0,9	0,023		50,0	48,8±1,2	0,025
ФМИ	5,0	5,3±0,4	0,060				
	50,0	51,0±1,5	0,016				

4.4. Определение дималеинимидов в гидролизованной форме

Выше было установлено, что оптимальным гидролизующим реагентом для дималеинимидов является концентрированная азотная кислота, поэтому при определении дималеинимидов стандартные растворы и раствор пробы следует готовить в этой кислоте. Сами же определения можно проводить в менее концентрированных растворах, разбавляя их 1 М азотной кислотой.

Для получения уравнения градуировочного графика для определения дималеинимидов точная навеска имида (0,0100 г) растворяется в мерной колбе на 100 мл в конц. HNO_3 . Стандартный раствор содержит 100 мкг/мл вещества.

Аликвотные части полученного раствора вносят в градуированные пробирки и доводят до объема 10 мл 1 М раствором HNO_3 . Затем проводят фотометрирование полученных растворов при характеристической для каждого димида длине волны на спектрофотометре СФ-26 в кварцевых кюветах с $l=1$ см относительно 1 М раствора HNO_3 .

Спектральные характеристики дималеинимидов в гидролизованной форме приведены в таблице 4.7, уравнения градуировочных графиков и некоторые метрологические характеристики – в таблице 4.8.

Таблица 4.7

Спектральные характеристики гидролизатов дималеинимидов

Имид	λ_{max} , нм	ε_{max} , $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ л
ФДМИ	340	8050±500
ДМИДФМ	338	10380±100

Таблица 4.8

Некоторые характеристики определения дималеинимидов в гидролизованной форме

Имид	Уравнение градуировочной зависимости	Диапазон определяемых концентраций, мкг/мл	Расчетная систематическая ошибка, %
ФДМИ	$A=0,0312c+0,003$ $r=0,998$	0,2–10,0	3,8
ДМИДФМ	$A=0,0290c$ $r=0,998$	0,2–8,5	2,1

Для дималеинимидов основной закон светопоглощения соблюдается в относительно узком интервале концентраций. Это объясняется многообразием гидролизованных форм дималеинимидов.

По предлагаемой методике был проведен анализ контрольных проб дималеинимидов. Результаты этого анализа приведены в таблице 4.9.

Таблица 4.9
Анализ контрольных проб дималеинимидов ($n = 5$; $P = 0,95$)

Имид	Взято, мкг/мл	Найдено мкг/мл	s_r
ФДМИ	1,0	$1,03 \pm 0,05$	0,050
	3,0	$3,0 \pm 0,1$	0,030
	7,0	$7,1 \pm 0,1$	0,011
ДМИДФМ	0,6	$0,58 \pm 0,04$	0,060
	2,5	$2,55 \pm 0,05$	0,020
	5,5	$5,52 \pm 0,06$	0,015

Ход определения. Навеску пробы дималеинимида (0,0050 г) растворяют в мерной колбе емкостью 50,0 мл в конц. HNO_3 . Из полученного раствора отбирают три серии по 5 аликвот, помещают в градуированные пробирки и доводят до объема 10 мл 1 М раствором HNO_3 . Полученные растворы фотометрируют при характеристических длинах волн, а затем, пользуясь уравнением градуировочного графика для соответствующего имида и учитывая разбавление, находят содержание имида в пробе.

Определение малеинимидов в виде гидролизатов (при осуществлении гидролиза обоими реагентами) характеризуется неплохими метрологическими характеристиками. Большие, чем у малеинимидов, кажущиеся молярные коэффициенты поглощения гидролизатов обеспечивают более низкие значения пределов обнаружения, чем у существующих методов. Так, минимально определяемую концентрацию мономалеинимидов удается понизить в 10–100 раз по сравнению с определениями в [36, 39, 40, 41], а дималеинимидов – в 500 раз [46].

Как следует из данных таблиц 4.2, 4.5 и 4.8, расчетные систематические ошибки определений малеинимидов не превышают величин относительного стандартного отклонения. Это наряду с малым значением свободного члена в уравнениях градуировочных зависимостей позволяет сделать вывод о малой величине систематической ошибки разработанного метода определения малеинимидов. Эта погрешность уменьшается при использовании в качестве гидролизующего реагента конц. CH_3COOH .

Метод определения мономалеинимидов в виде гидролизатов относится ко второй группе с РАЦ виде N–C-связи. Его можно использовать для чувствительного определения этих соединений в воздухе рабочей зоны. Использование предлагаемой методики

не очень удобно, так как мал диапазон определяемых концентраций. Кроме того, существенным ограничением при анализе смесей малеинимидов и других веществ, поглощающих в УФ-области, является спектральный диапазон, в котором производится фотометрирование растворов. Эти недостатки устраняются в методе прямой спектрофотометрии с использованием органических растворителей (группа VI с РАЦ в виде целой молекулы).

5. СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАЛЕИНИМИДОВ НА ОСНОВЕ ЯВЛЕНИЯ СОЛЬВАТОХРОМИИ

Сольватахромия является результатом взаимодействия молекул растворенного вещества и растворителя. Под сольватахромией понимают индуцированное изменением полярности среды значительное изменение положения, формы и интенсивности спектра поглощения соединения в УФ- и видимом диапазоне. Сольватахромные эффекты можно представить рисунком 5.1.

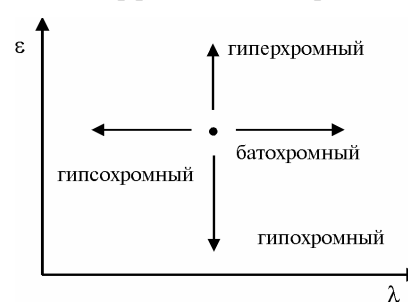


Рис. 5.1. Типы сольватахромных эффектов

Сдвиг полосы поглощения и ее максимума при изменении полярности растворителя именуется сольватахромным эффектом. Он может быть отрицательным: гипсохромный (коротковолновый, или «синий») сдвиг с увеличением полярности растворителя. И положительным: батохромный (длинноволновый, или «красный») сдвиг при увеличении полярности растворителя. Влияние растворителей на электронные спектры поглощения соединений опреде-

ляется природой хромофора и электронного перехода. Экспериментально установлено, что значительный сольватахромный эффект характерен только для таких молекул с системой π -электронов, в которых распределение зарядов (а, следовательно, и дипольные моменты в основном и возбужденном состояниях суще-

ственно различны. В силу своей теоретической и практической значимости сольватохромия исследуется интенсивно и успешно [90–95].

С явлением сольватохромии исследователь встречается при использовании метода непосредственной спектрофотометрии для определения индивидуальных соединений, в особенности при использовании различных по природе растворителей. Именно при разработке методик спектрофотометрического определения моно- и дималеинимидов с использованием различных органических растворителей мы обнаружили, что они проявляют отрицательный сольватохромный эффект [97–106]. Такой же эффект был обнаружен при исследовании фенилендиаминов [107–109]. У N-2-пиридилмоноамида малеиновой кислоты наблюдается положительный сольватохромный эффект [110].

Растворители для исследования выбирались с таким расчетом, чтобы они не только растворяли исследуемое соединение, но и были прозрачны в области характеристического поглощения и обеспечивали изменение полярности среды в достаточно широком интервале. Все растворители подвергались специальной очистке по известным рекомендациям [72]. Чистота растворителей контролировалась рефрактометрически: по показателю преломления.

По данным Райхардта [94], для характеристики полярности растворителей используются свыше 30 различных параметров. Некоторые из них характеризуют отдельные физико-химические свойства растворителей, например, диэлектрическая проницаемость, дипольный момент, показатель преломления, другие отражают совокупность физико-химических свойств растворителей – это когезионное давление, параметр растворимости Гильдебранда и др. Кроме того, предложены различные равновесные, кинетические и спектроскопические эмпирические параметры. Последние выведены из зависимости спектров поглощения от природы растворителей для стандартных веществ. Из спектроскопических эмпирических параметров можно отметить параметр полярности растворителя Z , предложенный Косовым для 1-этил-4-метоксикарбонилпиридинийиодида, который можно рассчитать по уравнению:

$$E_T (\text{ккал/моль}) = c \bar{\nu} N_A = 2,859 \cdot 10^{-3} \bar{\nu} = Z, \quad (5.1)$$

где Z – молярная энергия электронного перехода с межмолекулярным переносом заряда; h – постоянная Планка; N_A – число Авогадро; $\bar{\nu}$ – волновое число фотона, индуцирующего электронное возбуждение (см^{-1}) [94].

Параметр полярности растворителей E_T , предложенный Димротом и Райхардтом [94] для N-феноксипиридиний-бетаинового красителя, позволяет даже визуально оценивать полярность растворителей. Он имеет красный цвет в метаноле, фиолетовый в этаноле, зеленый в ацетоне и т.д. Можно назвать сравнительно недавно предложенный Дуткевич диэлектрический параметр $\beta \sim \mu^2/V$, для оценки полярности растворителей [111], где μ – дипольный момент, а V – молярный объем. Многие спектроскопические параметры известны для ограниченного числа растворителей, например, Z известно для 45, а β – для 101 растворителя. Это сильно сужает возможную сферу их применения, в особенности если принять во внимание растворимость в них исследуемого вещества.

В качестве характеристики полярности растворителей мы использовали нормализованный параметр E_T^N , известный для 276 растворителей [94]. Значение параметра E_T^N для данного растворителя можно рассчитать по уравнению (5.2):

$$E_T^N = \frac{E_T (\text{растворитель}) - E_T (\text{ТМС})}{E_T (\text{вода}) - E_T (\text{ТМС})}, \quad (5.2)$$

где E_T – энергии электронного перехода бетаинового красителя в данном растворителе, тетраметилсилане (ТМС) и воде. Величина E_T^N меняется в пределах от 0,000 (для наименее полярного растворителя ТМС) до 1,000 (для наиболее полярного растворителя – воды). Параметр E_T^N хорошо коррелирует со спектральными свойствами изученных веществ, например, с длиной волны максимумов спектров поглощения и с некоторыми другими параметрами полярности растворителей.

Зависимость $\lambda = f(E_T^N)$ оказалась линейной для всех изученных соединений и хорошо аппроксимируется выражением (5.3) с коэффициентами корреляции порядка 0,9 и выше.

$$\lambda_{\text{макс}} = a - b E_T^N. \quad (5.3)$$

Уравнение (5.3) имеет ряд достоинств: 1) охватывает все изученные растворители (в отличие, например, от работы [111], где для нахождения линейной зависимости β от E_T^N растворители вынуждены делить на 4 класса и 2 подкласса); 2) позволяет оценить величину $\lambda_{\text{макс}}$ в неисследованном растворителе по величине E_T^N ; 3) дает возможность оценить величину E_T^N для неисследованного растворителя по известной величине $\lambda_{\text{макс}}$; 4) определить величину сдвига длины волны максимума полосы поглощения для любого растворителя; 5) позволяет подбором соответствующих растворителей избавиться или значительно уменьшить мешающее влияние присутствующих в смеси компонентов; для тех малеинимидов, у которых величина b в уравнении (5.3) значительна (свыше 50).

Можно предположить, что, по-видимому, эту зависимость возможно использовать и для смесей растворителей, однако это требует дополнительных исследований и, главное, знания величин E_T^N для них, которые отсутствуют в литературе.

Следует отметить, что зависимости спектральных свойств исследованных соединений от отдельных физико-химических свойств растворителей, таких как показатель преломления, диэлектрическая проницаемость, дипольный момент и другие имеют очень низкие коэффициенты корреляции – порядка 0,1.

5.1. Определение мономалеинимидов

5.1.1. Определение N-фенилмалеинимида. В качестве растворителей использовали бутанол-1, гексанол-1, пропанол-2, N,N-диметилацетамид (ДМАА), ацетон, хлороформ, бутилацетат, этилацетат, бромэтан и 1-хлорпропан. Спектры поглощения ФМИ в названных растворителях приведены на рисунке 5.2. Они представляют собой широкие неструктурированные полосы с четко выраженными максимумами поглощения, что позволяет легко определить оптимальную длину волны фотометрирования. В трудных случаях для определения длины волны максимума полосы поглощения использовали методику, приведенную в [112]. Отличительной чертой спектров поглощения является то, что они располагаются в достаточно широком спектральном интервале длин волн от 210 до 340 нм.

При сопоставлении характера изменения спектров поглощения ФМИ с изменением полярности растворителей четко выявляется гип-

сохромный (коротковолновый, или «синий») сдвиг, сопровождаемый изменением положения, формы и интенсивности полос поглощения по мере уменьшения полярности растворителей, т.е. для ФМИ характерен отрицательный сольватохромный эффект. Зависимость длин волн максимума полосы поглощения от полярности растворителя, приведенная на рисунке 5.3, описывается уравнением 5.4.

$$\lambda_{\text{макс}} = (389,6 \pm 0,1) - (293,1 \pm 0,3) E_T^N. \quad (5.4)$$

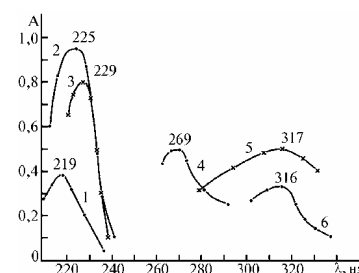


Рис. 5.2. Спектры поглощения ФМИ в различных растворителях: 1 – бутанол; 2 – пропанол; 3 – гексанол; 4 – диметилацетамид; 5 – этилацетат; 6 – хлороформ

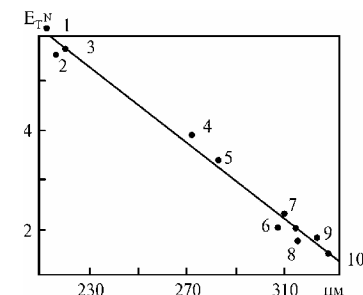


Рис. 5.3. Связь между $\lambda_{\text{макс}}$, ФМИ и E_T^N : 1 – бутанол; 2 – пропанол; 3 – гексанол; 4 – диметилацетамид; 5 – ацетон; 6 – хлороформ; 7 – бутилацетат; 8 – этилацетат; 9 – бромэтан; 10 – хлорпропан

Коэффициент корреляции $r = 0,992$. Значение r повышается до 0,997, если вместо длины волны использовать волновое число.

В таблице 5.1 приведены значения $\lambda_{\text{макс}}$ ФМИ, экспериментальные и рассчитанные по уравнению (5.4) для исследованных растворителей и для ацетона, бутилацетата, бромэтана и 1-хлорпропана, для которых были сначала рассчитаны, а затем экспериментально определены максимумы полос поглощения. Значения E_T^N взяты из работы [94]. Расхождение между рассчитанными и экспериментальными значениями длин волн не превышает 5 нм. В таблице 5.2 приведены некоторые характеристики спектрофотометрического определения ФМИ в шести растворителях из 10. Эти характеристики получены по той же методологии, что описана в разделах 4.2–4.3. Низкие значения свободного члена в уравнениях

градуировочных графиков свидетельствуют о незначительной систематической погрешности, что согласуется с данными последней графы таблицы 5.2. При их оценке надо иметь в виду, что расчетная систематическая ошибка всегда является завышенной.

По разработанным методикам были проведены определения ФМИ в контрольных пробах по способу «взято-найдено», что одновременно позволяет оценить правильность методик. Соответствующие результаты приведены в таблице 5.3, они также свидетельствуют об удовлетворительной воспроизводимости результатов определений.

Таблица 5.1
Спектральные характеристики ФМИ (n = 5; P = 0,95)

Растворитель	E_T^N	$\lambda_{\max}$, (эксп.), нм	$\lambda_{\max}$, (расч.), нм	$\varepsilon_{\max}$, л М ⁻¹ см ⁻¹
Бутанол	0,602	219	218	1780±20
Гексанол	0,559	229	227	9990±20
Пропанол	0,546	225	230	12150±50
ДММА	0,401	269	265	8630±50
Ацетон	0,355	278	279	—
Хлороформ	0,259	316	312	430±20
Бутилацетат	0,241	214	319	—
Этилацетат	0,228	317	324	4740±60
Брометан	0,213	333	331	—
Хлорпропан	0,207	338	334	—

Таблица 5.2
Некоторые характеристики определения ФМИ

Растворитель	Уравнение градуировочной зависимости	Диапазон определяемых концентраций, мкг/мл	Расчетная систематическая ошибка, %
Бутанол-1	$A=0,011c+0,008$ $r=0,999$	8,0–80,0	2,4
Хлороформ	$A=0,0026c-0,003$ $r=0,997$	3,0–75,0	2,7
ДММА	$A=0,05c+0,003$ $r=0,999$	1,0–20,0	2,2
Пропанол-2	$A=0,07c+0,002$ $r=0,998$	0,2–20,0	2,0
Гексанол-1	$A=0,057c+0,0004$ $r=0,998$	0,2–26,0	2,0
Этилацетат	$A=0,027c+0,006$ $r=0,992$	2,0–20,0	2,22

Таблица 5.3
Анализ контрольных проб ФМИ (n=5; P=0,95)

Растворитель	Взято, мкг/мл	Найдено, мкг/мл	s_r
Бутанол	11,9	12,3±0,5	0,029
Хлороформ	73,2	73,5±0,5	0,015
ДММА	4,1	4,1±0,1	0,030
Пропанол	0,86	0,86±0,04	0,050
—»—	15,6	15,2±0,4	0,020
Гексанол	0,52	0,55±0,06	0,110
Этилацетат	9,0	8,9±0,1	0,015

Выполнение определения. Навеску пробы малеинимида массой порядка 10,00 мг растворяют в мерной колбе на 100 мл в любом из исследованных растворителей. Аликвотную часть (1,0; 5,0 мл) полученного раствора помещают в градуированные пробирки и разбавляют растворителем до объема 10,0 мл. Полученные растворы фотометрируют на спектрофотометре СФ-26 в кварцевых кюветах $\ell=1$ см при оптимальных длинах волн относительно чистого растворителя. По измеренной величине оптической плотности, пользуясь уравнением градуировочной зависимости и учитывая разбавление, находят концентрацию анализируемого малеинимида [97, 98].

При синтезе ФМИ необходимо периодически контролировать его содержание и знать мешающее влияние исходных веществ. Результаты исследования влияния исходных соединений на определение 10 мкг/мл ФМИ в пропаноле представлены в таблице 5.4. Мы считали, что примесь влияет на результат определения при погрешности более 10%. Определению не мешает малеиновый ангидрид при содержании до 20%, уксусный ангидрид до 50% и анилин до 10%.

Как указывалось выше, спектральные свойства ФМИ линейно зависят от полярности растворителей (уравнение (5.4)). Аналогичная зависимость молярного коэффициента светопоглощения от эмпирического нормализованного параметра полярности растворителей E_T^N нелинейна.

Приведенные здесь результаты (6 методик) показывают, что метод спектрофотометрического определения ФМИ в различных органических средах характеризуется хорошими метрологическими показателями и позволяет снизить предел его определения по сравнению с предварительным проведением фотометрической

реакции [46] от 2,5 раз до 2,5 порядков в зависимости от природы растворителя. Достаточно широкий набор растворителей, позволяющий определять ФМИ с различной чувствительностью, позволяет варьировать их в зависимости от объекта и заданных условий анализа, что дает определенные преимущества [98].

Таблица 5.4

Влияние исходных веществ на определение ФМИ

Содержание вещества	Относительная погрешность определения ФМИ в присутствии примеси, %		
	малеиновый ангидрид	уксусный ангидрид	анилин
5,0	0,5	0,5	0,5
10,0	0,9	0,5	0,8
20,0	1,0	1,0	3,0
40,0	1,0	4,0	12,0
50,0	2,0	10,0	22,0

5.1.2. Определение толилмалеинимидов. Нами исследовались два толилмалеинимида – ОТМИ и ПТМИ. В качестве растворителей использовали диоксан, хлороформ, пропанол-2, ДМФА и воду, которые сильно отличаются друг от друга своей полярностью от 0,164 (для диоксана) до 1,0 (для воды) по шкале нормализованного параметра полярности растворителей E_T^N .

Спектры поглощения ОТМИ и ПТМИ в различных растворителях приведены на рисунке 5.4. Они представляют собой широкие неструктурированные полосы с четко выраженными максимумами поглощения, что позволяет легко вычислить оптимальную длину волны фотометрирования растворов при количественных определениях исследованных иминов.

Отличительной чертой спектров поглощения является то, что они располагаются в зависимости от природы растворителя в достаточно широком спектральном интервале длин волн (250–335 нм). При сопоставлении характера изменения спектров поглощения иминов с изменением полярности растворителей четко выявляется гипсохромный (коротковолновый) сдвиг, сопровождаемый изменением положения, формы и интенсивности полос поглощения по мере возрастания полярности растворителей, т.е. для ОТМИ и ПТМИ характерен отрицательный сольватохромный эффект.

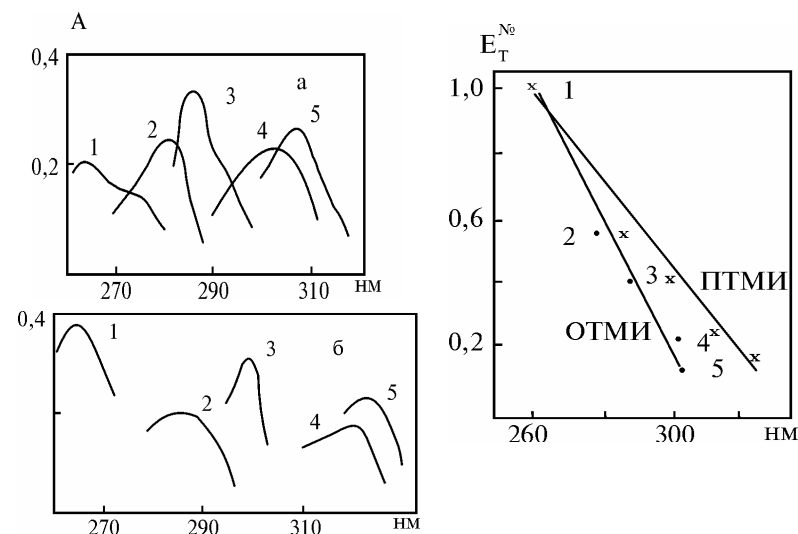


Рис. 5.4 Спектры поглощения ОТМИ (а) и ПТМИ (б) в различных растворителях

Рис. 5.5. Связь E_T^N и $\lambda_{\max}$:

1 – вода, 2 – пропанол, 3 – ДМФА, 4 – хлороформ, 5 – диоксан

Зависимость положения их максимумов от полярности растворителя, выраженной параметром E_T^N , приведена на рисунке 5.5. В таблицу 5.5 помещены спектральные характеристики, а в таблицу 5.6 – метрологические характеристики спектрофотометрического определения ОТМИ и ПТМИ в 5 растворителях.

Таблица 5.5

Спектральные характеристики ОТМИ и ПТМИ ($n = 5$; $P = 0,95$)

Растворитель	E_T^N	ОТМИ $\lambda_{\max, \text{экс.}}$ $\lambda_{\max, \text{рас. нм.}}$	ПТМИ $\lambda_{\max, \text{экс.}}$ $\lambda_{\max, \text{рас. нм.}}$	$\epsilon_{\max}, \text{л М}^{-1} \text{см}^{-1}$	
				ОТМИ	ПТМИ
Диоксан	0,164	302/301	323/322	620±20	540±20
Хлороформ	0,259	306/296	321/314	630±40	530±20
ДМФА	0,404	284/288	300/303	530±30	1090±30
Пропанол	0,546	280/281	285/293	460±40	390±10
Вода	1,000	263/258	263/258	1000±50	1040±60

Таблица 5.6
Некоторые характеристики определения ОТМИ и ПТМИ

Растворитель	Уравнение градуировочного графика	Диапазон определяемых концентраций, мкг/мл	C_{min} , мкг/мл	Расчетная систематическая ошибка, %
ОТМИ				
Диоксан	$A=0,030c$ $r=0,998$	1,2–125,0	1,0	2,2
Хлороформ	$A=0,0032c-0,004$ $r=0,999$	3,0–110,0	2,5	2,3
ДМФА	$A=0,0030c-0,006$ $r=0,998$	5,0–160,0	3,0	2,8
Пропанол	$A=0,0020c+0,009$ $r=0,998$	4,0–140,0	2,4	4,1
Вода	$A=0,0030c$ $r=0,999$	1,2–5,0	0,5	3,2
ПТМИ				
Диоксан	$A=0,0030c-0,002$ $r=0,999$	7,5–110,0	6,5	3,0
Хлороформ	$A=0,0032c-0,006$ $r=0,999$	5,3–110,0	4,0	3,2
ДМФА	$A=0,0060c+0,002$ $r=0,997$	1,6–160,0	1,6	1,9
Пропанол	$A=0,0020c$ $r=0,999$	5,4–140,0	2,5	2,7
Вода	$A=0,0061c+0,009$ $r=0,998$	2,4–80,0	0,8	2,1

Зависимости положения максимумов в спектрах поглощения ОТМИ и ПТМИ от величины полярности растворителя, выраженной параметром E_T^N , линейны и аппроксимируются уравнениями (5.5) и (5.6) соответственно.

$$\lambda_{max} = (310 \pm 2) - (52,1 \pm 0,5) E_T^N; \quad (5.5)$$

$$\lambda_{max} = (334 \pm 2) - (75,0 \pm 0,7) E_T^N. \quad (5.6)$$

Коэффициенты корреляции $r_1 = 0,943$ и $r_2 = 0,973$.

В приведенных уравнениях множитель, стоящий перед параметром E_T^N , который численно равен тангенсу угла наклона этой зависимости к оси абсцисс, можно принять за характеристику чувствительности малеинимидов к полярности растворителей в спектроскопии, так как эта величина зависит от природы малеинимидов.

Так, для ПТМИ она больше, чем для ОТМИ, и соответственно больше интервал длин волн, в котором располагаются спектры поглощения ПТМИ в различных растворителях с различной полярностью.

Графические зависимости, приведенные на рисунке 5.5, могут использоваться при анализе сложных многокомпонентных смесей подбором соответствующих растворителей. В случае ОТМИ и ПТМИ их можно определять из смеси в любом из исследованных растворителей, за исключением воды, используя правило аддитивности, так как различие в длинах волн максимумов спектров поглощения довольно существенно (см. табл. 5.5).

Природа растворителей влияет и на метрологические характеристики методик определения малеинимидов, приведенных в таблице 5.6. Из этих данных следует, что, меняя растворители, можно варьировать чувствительность количественных определений в зависимости от поставленных задач: анализ мономеров на стадии их получения или превращения в полимер, определение имидов в объектах окружающей среды. Однако какой-либо линейной корреляции между молярным коэффициентом поглощения и полярностью растворителей не найдено. Низкие значения свободного члена (а для некоторых растворителей и отсутствие его) в уравнениях градуировочных графиков свидетельствуют о незначительной систематической погрешности методик определения имидов.

Установлено (см. табл. 5.6), что метод непосредственной (или прямой) спектрофотометрии в различных органических растворителях позволяет снизить нижние пределы определения исследованных малеинимидов по сравнению с методом фотометрического определения [46] в 6–40 раз в зависимости от природы растворителя.

Правильность методик проверяли по способу «взято-найдено», результаты, приведенные в таблице 5.7, свидетельствуют об удовлетворительной воспроизводимости результатов определения.

С целью возможного использования разработанных методик для контроля за степенью получения композиционных материалов исследовано влияние составляющих веществ – стирола, метилметакрилата (ММА) и малеинового ангидрида (МА) – основных компонентов термостойких композитов [114] – на определение ПТМИ в хлороформе. Установлено, что эти вещества не мешают определению ПТМИ вплоть до 100% избытка.

Таблица 5.7
Анализ контрольных проб ОТМИ и ПТМИ (n = 5; P = 0,95)

Растворитель	Взято, мкг/мл	Найдено, Мкг/мл	s _r	Взято, мкг/мл	Найдено, Мкг/мл	s _r
Диоксан	3,7	3,6±0,7	0,069	10,8	9,8±1,2	0,058
	99,2	98,8±1,9	0,010	86,6	84,2±2,2	0,012
Хлороформ	5,3	5,2±0,6	0,040	10,6	9,9±0,6	0,020
	95,4	95,1±2,2	0,009	84,8	83,8±1,3	0,006
ДМФА	4,8	4,6±0,4	0,031	1,6	1,4±0,3	0,077
	112,0	108,6±4,1	0,013	80,0	81,2±2,2	0,012
Пропанол	4,0	4,1±0,6	0,070	10,9	10,1±0,8	0,030
	95,2	95,4±2,2	0,010	95,2	93,6±2,7	0,014
Вода	1,0	0,9±0,09	0,040	2,4	2,1±0,5	0,085
	81,6	80,4±2,5	0,011	72,0	72,2±12,6	0,013

В качестве растворителя использовали хлороформ. Он удобен тем, что растворяет все компоненты, за исключением полимерного материала и, кроме того, смещает максимум спектра поглощения ПТМИ от максимумов спектров поглощения остальных компонентов.

Результаты определения ПТМИ в модельных смесях (n = 5; P = 0,95):

Проба 1 (40% стирола, 20% МА, 40% ПТИМИ)			Проба 2 (40% ММА, 20% МА, 40% ПТМИ)		
Взято, мкг/мл	Найдено, мкг/мл	s _r	Взято, мкг/мл	Найдено, мкг/мл	s _r
25,0	24,67±01,5	0,03	25,0	24,87±01,3	0,02

Ход определения. Навеску пробы ОТМИ или ПТМИ массой 25,00 мг растворяют в мерной колбе вместимостью 100 мл в любом из 5 растворителей. Аликвотную часть (1 мл) помещают в градуированную пробирку и разбавляют растворителем до 10,0 мл. Раствор фотометрируют при оптимальной для данного растворителя длине волны относительно чистого растворителя. По измеренной оптической плотности, пользуясь уравнением градуировочного графика для данного имида в данном растворителе, находят концентрацию определяемого имида и проводят расчет его содержания в пробе с учетом проведенных разбавлений [100].

5.1.3. Определение *n*-нитрофенилмалеинимида и *n*-йод-фенилмалеинимида. Спектры поглощения НФМИ и ИФМИ в различных растворителях приведены на рисунке 5.6. Они представляют собой широкие неструктурированные полосы с четко выраженными максимумами, что легко позволяет определить оптимальную длину волны фотометрирования НФМИ и ИФМИ при их количественном определении. Отличительной чертой спектров поглощения является то, что они проявляют гипсохромный эффект. Для НФМИ спектральный интервал длин волн относительно мал и расположен в пределах 275–285 нм. Для ИФМИ этот интервал значительно шире и простирается от 285 до 335 нм.

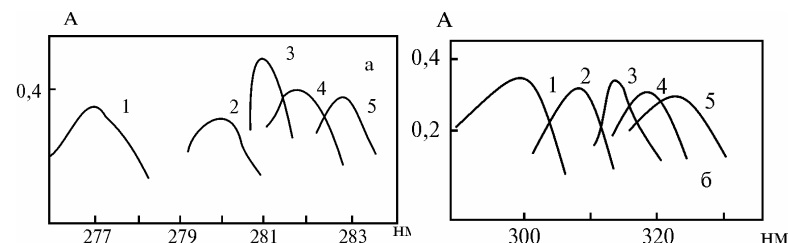


Рис. 5.6. Спектры поглощения НФМИ (а) и ИФМИ (б) в различных растворителях: 1 – вода, 2– пропанол, 3 – ДМФА, 4 – хороформ, 5 – диоксан

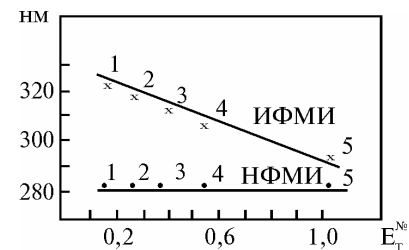


Рис. 5.7. Зависимости $\lambda_{\max}$ НФМИ и ИФМИ от ϵ_T^N : 1 – диоксан, 2– хлороформ, 3 – ДМФА, 4 – пропанол, 5 – вода

Графическая зависимость длин волн максимумов спектров поглощения от величин полярности растворителей, выраженная величиной ϵ_T^N , приведенная на рисунке 5.7, имеет линейный вид. Уравнения, аппроксимирующие эти зависимости, имеют следующий вид:

$$\text{для НФМИ } \lambda_{\max} = (284 \pm 4) - (7,0 \pm 0,2) \epsilon_T^N \quad (5.7)$$

(коэффициент корреляции составляет 0,998);

$$\text{для ИФМИ } \lambda_{\max}=(329\pm5)-(33,1\pm0,7) E_T^N \quad (5.8)$$

(коэффициент корреляции составляет 0,987).

Спектральные характеристики НФМИ и ИФМИ приведены в таблице 5.8. Некоторые характеристики спектрофотометрического определения НФМИ и ИФМИ в различных растворителях (уравнения градуировочных графиков, диапазон определяемых концентраций, предел обнаружения и др.) приведены в таблице 5.9, данные которой показывают, что метод прямой спектрофотометрии в различных органических растворителях позволяет снизить пределы обнаружения на 1–2 порядка по сравнению с методом фотометрического определения, как например в [46].

Таблица 5.8

Спектральные характеристики НФМИ и ИФМИ (n=5; P=0,95)

Растворитель	E_T^N	ОТМИ $\lambda_{\max, \text{экс.}}$ $\lambda_{\max, \text{рас.}}$ нм.	ПТМИ $\lambda_{\max, \text{экс.}}$ $\lambda_{\max, \text{рас.}}$ нм	$\epsilon_{\max}, \text{л М}^{-1} \text{см}^{-1}$	
				НФМИ	ИФМИ
Диоксан	0,164	283/283	325/325	12040±110	300±20
Хлороформ	0,259	282/282	320/320	13140±150	4200±90
ДМФА	0,404	281/281	313/316	9050±120	1270±100
Пропанол	0,546	280/280	308/301	3940±60	400±20
Вода	1,000	277/277	297/296	4850±50	4250±50

Правильность методик проверялась способом «взято-найдено». Результаты, приведенные в таблице 5.10, свидетельствуют об удовлетворительной воспроизводимости результатов определений.

Для установления возможности использования разработанных методик для контроля за степенью превращения малеинимидов в полимерный материалов исследовано влияние составляющих веществ – стирола, метилметакрилата (ММА) и малеинового ангидрида (МА) – основных компонентов термостойких композитов [114] – на определение НФМИ в хлороформе. Установлено, что стирол не мешает определению НФМИ вплоть до 50% его состава, ММА и МА в количествах до 80%.

Таблица 5.9

Некоторые характеристики определения
НФМИ и ИФМИ (n = 5; P = 0,95)

Растворитель	Уравнение градуировочного графика	Диапазон определяемых концентраций, мкг/мл	Cmin, мкг/мл	Расчетная систематическая ошибка, %
НФМИ				
Диоксан	$A=0,06c$ $r=0,999$	0,2–10,0	0,1	2,2
Хлороформ	$A=0,0061c-0,001$ $r=0,998$	0,3–12,0	0,3	3,4
ДМФА	$A=0,0020c-0,001$ $r=0,998$	0,4–15,0	0,5	4,4
Пропанол	$A=0,0021c+0,002$ $r=0,999$	2,4–25,0	1,5	2,2
Вода	$A=0,0020c+0,010$ $r=0,999$	0,3–10,0	0,5	1,9
ИФМИ				
Диоксан	$A=0,0010c-0,005$ $r=0,999$	2,0–60,0	1,0	4,1
Хлороформ	$A=0,0011c-0,008$ $r=0,999$	1,6–70,0	0,8	2,2
ДМФА	$A=0,0040c$ $r=0,999$	1,2–120,0	1,1	3,2
Пропанол	$A=0,0010c+0,006c$ $r=0,998$	0,5–100,0	0,6	2,7
Вода	$A=0,0012c+0,020$ $r=0,999$	0,6–65,0	0,6	3,4

Таблица 5.10

Анализ контрольных проб НФМИ и ИФМИ (n=5; P=0,95)

Растворитель	НФМИ			ИФМИ		
	Взято, мкг/мл	Найдено, мкг/мл	s_T	Взято, мкг/мл	Найдено, мкг/мл	s_T
Диоксан	0,46	0,41±0,1	0,09	6,8	6,6±0,2	0,01
	7,36	7,2±1,1	0,05	54,4	53,7±1,5	0,01
Хлороформ	0,56	0,5±0,1	0,07	1,68	1,7±0,2	0,04
	7,84	7,7±0,6	0,07	44,8	44,2±2,0	0,03
ДМФА	0,44	0,4±0,1	0,07	5,9	5,8±0,3	0,02
	7,4	7,0±1,5	0,08	94,4	93,4±1,1	0,04
Пропанол	2,4	2,1±0,6	0,09	5,1	4,9±0,2	0,02
	12,0	11,5±1,5	0,07	81,6	81,6±2,1	0,02
Вода	0,74	0,7±0,1	0,03	1,86	1,7±0,2	0,04
	5,92	5,8±0,2	0,02	49,6	50,2±1,7	0,02

Результаты определения НФМИ в модельных смесях (n=5; P=0,95):

Проба 1 (40% стирола, 20% МА, 40% НФМИ)			Проба 2 (40% ММА, 20% МА, 40% НФМИ)		
Взято, мкг/мл	Найдено, мкг/мл	S _r	Взято, мкг/мл	Найдено, мкг/мл	S _r
25,0	25,27±01,2	0,02	25,0	25,17±02,5	0,05

Ход определения. Навеску пробы НФМИ массой 25,00 мг растворяют в мерной колбе вместимостью 100 мл в любом из 5 растворителей. Аликвотную часть (1 мл) помещают в градуированную пробирку и разбавляют растворителем до 10,0 мл. Раствор фотометрируют при оптимальной для данного растворителя длине волны относительно чистого растворителя. По измеренной оптической плотности, пользуясь уравнением градуировочного графика для данного имида в данном растворителе, находят концентрацию определяемого имида и проводят расчет его содержания в пробе с учетом проведенных разбавлений [100].

5.1.4. Определение N-1-нафтилмалеинимида и N-2-пиридил-малеинимида. Определения НМИ и ПМИ проводились в следующих растворителях: диоксане, хлороформе, ДМФА, пропанол-2 и воде. Спектры поглощения НМИ и ПМИ в различных растворителях приведены на рисунке 5.8. Они представляют собой широкие неструктурированные полосы с четко выраженными максимумами, что легко позволяет увидеть оптимальную длину волны фотометрирования НФМИ и ИФМИ при их количественном определении. Отличительной чертой спектров поглощения является то, что они проявляют гипсохромный эффект. Для НМИ спектральный интервал длин волн относительно мал и расположен в пределах 279–286 нм. Для ПМИ этот интервал значительно шире и простирается от 260 до 300 нм.

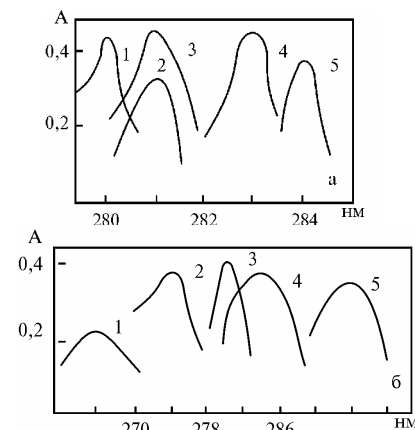


Рис. 5.8. Спектры поглощения НМИ (а) и ПТМИ (б) в различных растворителях: 1 – диоксан, 2 – хлороформ, 3 – ДМФА, 4 – пропанол

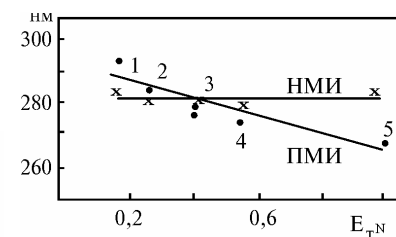


Рис. 5.9. Зависимость $\lambda_{\max}$ НФМИ и ПТМИ от E_T^N

Графическая зависимость длин волн максимумов спектров поглощения от величин полярности растворителей, выраженная величиной E_T^N , приведенная на рисунке 5.9, имеет линейный вид. Уравнения, аппроксимирующие эти зависимости, имеют следующий вид:

$$\text{для НМИ } \lambda_{\max} = (283 \pm 3) - (3,0 \pm 0,2) E_T^N \quad (5.9)$$

(коэффициент корреляции составляет 0,966);

$$\text{для ПМИ } \lambda_{\max} = (294 \pm 0,3) - (31,0 \pm 0,02) E_T^N \quad (5.10)$$

(коэффициент корреляции составляет 0,947).

Спектральные характеристики НМИ и ПМИ приведены в таблице 5.11.

Таблица 5.11
Спектральные характеристики НМИ и ПМИ (n = 5; P = 0,95)

Растворитель	E_T^N	НМИ $\frac{\lambda_{\max, \text{экс.}}}{\lambda_{\max, \text{рас.}}}$ нм.	ПМИ $\frac{\lambda_{\max, \text{экс.}}}{\lambda_{\max, \text{рас.}}}$ нм	$\epsilon_{\max}, \text{ л М}^{-1} \text{ см}^{-1}$	
				НМИ	ПМИ
Диоксан	0,164	284/283	294/289	9920±100	2600±80
Хлороформ	0,259	283/282	285/286	10130±150	3620±90
ДМФА	0,404	281/281	280/282	6870±80	4470±110
Пропанол	0,546	280/281	274/278	7120±100	1250±50
Вода	1,000	266/264	266/264	2760±70	1850±50

Аналитическая ценность зависимостей (5.9), (5.10) заключается в том, что их можно применять при анализе смесей изученных малеинимидов, используя закон аддитивности Фирордта, так как различие в максимумах спектров поглощения довольно существенно – от 7 до 40 нм.

Природа растворителей влияет и на метрологические характеристики методик спектрофотометрического определения малеимидов. В таблице 5.12 даны некоторые такие характеристики в различных растворителях. Из таблицы следует, что, меняя растворители, можно варьировать чувствительность и точность количественных определений в зависимости от поставленных задач: анализ мономеров на стадии их получения или превращения в полимер либо определение имидов в объектах окружающей среды. В то же время какой-либо линейной корреляции между молярным коэффициентом светопоглощения ϵ и полярностью растворителей не найдено. Низкие значения свободного члена (или отсутствие его) в уравнениях градуировочных графиков свидетельствуют о незначительной систематической погрешности методик спектрофотометрического определения малеимидов.

Данные таблицы 5.12 показывают, что метод непосредственной (или прямой) спектрофотометрии в различных растворителях позволяет снизить пределы обнаружения на 1–2 порядка по сравнению с методом фотометрического определения [46].

Таблица 5.12
Некоторые характеристики определения НМИ (n = 10, P = 0,95)

Растворитель	Уравнение градуировочного графика	Диапазон определяемых концентраций, мкг/мл	$C_{\min}$, мкг/мл	Расчетная систематическая ошибка, %
НМИ				
Диоксан	$A=0,0030c$ $r=0,999$	0,8–20,0	0,8	4,2
Хлороформ	$A=0,0051c$ $r=0,998$	0,6–15,0	0,6	3,4
ДМФА	$A=0,00311c$ $r=0,998$	0,7–15,0	0,7	2,2
Пропанол	$A=0,0032c+0,050$ $r=0,998$	0,6–15,0	0,6	2,8
Вода	$A=0,0012c$ $r=0,999$	0,5–15,0	0,5	5,1
ПМИ				
Диоксан	$A=0,014c$ $r=0,999$	1,4–30,0	1,2	2,4
Хлороформ	$A=0,02c-0,06$ $r=0,998$	0,8–29,0	0,6	2,4
ДМФА	$A=0,025c$ $r=0,996$	0,6–23,0	0,5	2,2
Пропанол	$A=0,007+0,060c$ $r=0,998$	0,8–110,0	0,6	2,8
Вода	$A=0,01c+0,04$ $r=0,999$	0,7–76,0	0,6	3,1

Правильность методик проверялась способом «взято-найдено». Данные, приведенные в таблице 5.13, свидетельствуют об удовлетворительной воспроизводимости результатов определений.

Для установления возможности использования разработанных методик для контроля за степенью превращения малеинимидов в полимерный материал было исследовано влияние составляющих компонентов: стирола, метилметакрилата (ММА) и малеинового ангидрида (МА) на определение НМИ в хлороформе. Было установлено, что стирол мешает в количествах более 45%, ММА и МА влияют в количествах более 75%.

Таблица 5.13

Результаты определений контрольных проб
малеимидов (n = 5; P = 0,95)

Растворитель	НМИ			ПМИ		
	Взято, мкг/мл	Найдено, мкг/мл	s _r	Взято, мкг/мл	Найдено, мкг/мл	s _r
Вода	1,1	1,0±0,2	0,07	3,8	3,5±0,2	0,04
	9,1	8,9±1,1	0,04	60,8	58,2±1,7	0,02
Пропанол	1,2	1,1±0,2	0,06	2,2	2,3±0,2	0,03
	9,6	8,5±1,5	0,07	88,0	86,7±2,1	0,02
ДМФА	1,3	1,2±0,5	0,11	2,3	2,1±0,3	0,05
	10,4	11,2±1,3	0,04	18,2	17,8±1,1	0,06
Хлороформ	1,4	1,2±0,2	0,06	2,9	2,9±0,6	0,09
	11,0	10,2±1,6	0,08	23,0	22,5±2,0	0,03
Диоксан	1,6	1,4±0,3	0,08	2,9	2,6±0,4	0,05
	13,0	12,2±1,1	0,04	23,0	22,2±1,5	0,03

Результаты определения НМИ в модельных смесях (n = 5; P = 0,95)

Проба 1 (40% стирола, 20% МА, 40% НМИ)			Проба 2 (40% ММА, 20% МА, 40% НМИ)		
Взято, мкг/мл	Найдено, мкг/мл	s _r	Взято, мкг/мл	Найдено, мкг/мл	s _r
25,0	26,3±1,2	0,02	25,0	24,6±2,5	0,05

Ход анализа. Навеску пробы массой 25,00 мг растворяют в мерной колбе на 100 мл в любом из исследованных растворителей (табл. 5.11). Аликвотную часть (1,00 мл) помещают в градуированную пробирку и разбавляют растворителем до объема 10,0 мл. Раствор фотометрируют при оптимальной длине волны для выбранного растворителя в кювете с $\ell=1$ см относительно чистого растворителя. По измеренной величине оптической плотности на спектрофотометре, пользуясь уравнением градуировочного графика для данного растворителя, находят концентрацию анализируемого малеимида. Далее, учитывая разбавление, находят общее содержание малеимида в анализируемой пробе [102].

5.1.5. Определение N-2-пиридилмоноамида малеиновой кислоты. Получение мономалеинимидов протекает через стадию выделения моноамида малеиновой кислоты, поэтому для аналитического контроля технологического процесса их получения необхо-

димо иметь методики определения мономалеинамидов. Кроме того, самостоятельный научный интерес представляет исследование сольватохромии малеинамидов. С этой целью нами исследована сольватохромия ПМАК в следующих растворителях: дистиллированная вода, этанол, пропанол-2, бутанол-1, N,N-диметилформамид (ДМФА), хлороформ, 1,4-диоксан и толуол.

Спектры поглощения ПМАК в различных растворителях приведены на рисунке 5.10. В отличие от малинимидов спектры поглощения ПМАК с увеличением полярности растворителей сдвигаются в длинноволновую область, т.е. для ПМАК (в отличие от малеинимидов) характерен положительный сольватохромный эффект (батохромный сдвиг).

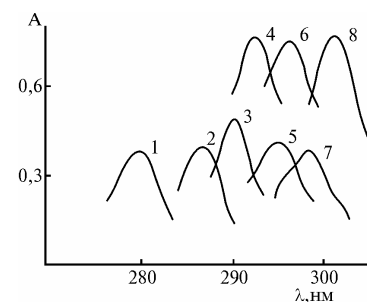


Рис. 5.10. спектры поглощения ПМАК в различных растворителях: 1 – толуол; 2 – диоксан; 3 – хлороформ; 4 – ДМФА; 5 – этанол; 6 – пропанол; 7 – бутанол; 8 – вода

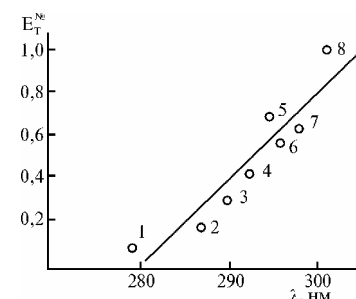


Рис. 5.11. связь между E_T^N и $\lambda_{\max}$ ПМАК: 1 – толуол; 2 – диоксан; 3 – хлороформ; 4 – ДМФА; 5 – этанол; 6 – пропанол; 7 – бутанол; 8 – вода

Графическая зависимость длин волн максимумов спектров поглощения ПМАК от величины E_T^N , приведенная на рисунке 5.11, имеет линейный вид. Уравнение, аппроксимирующее эту зависимость, полученное по методу наименьших квадратов, имеет следующий вид:

$$\lambda_{\max} = (284 \pm 0,3) + (21 \pm 0,6) E_T^N. \quad (5.11)$$

Коэффициент корреляции равен 0,85.

Приведенные в таблице 5.14 экспериментальные значения длин волн максимумов спектров поглощения совпадают со значе-

ниями, рассчитанными по уравнению 5.11 в пределах ошибки эксперимента.

По-видимому, в приведенном уравнении (5.11) множитель перед E_T^N , который равен тангенсу угла наклона этой зависимости к оси абсцисс, можно, как и в случае малеинимидов, принять за характеристику чувствительности ПМАК к полярности растворителей в молекулярной абсорбционной спектроскопии, поскольку эта величина зависит от природы вещества и показывает интервал длин волн, в котором располагается максимум спектра поглощения при смене растворителей от неполярного до полярного. Если обозначить его как λ_p , то для ПМАК он равен 21, и длины волн максимумов спектров поглощения ПМАК меняются в этих же пределах (табл. 5.14).

Таблица 5.14

Спектральные характеристики ПМАК
в различных растворителях ($n=5$; $P=0,95$)

Имид	E_T^N	$\lambda_{\max}$, (эксп.), нм	$\lambda_{\max}$, (расч.), нм	$\epsilon_{\max}$, л М ⁻¹ см ⁻¹
Вода	1,000	301	305	5800±100
CH ₃ COOH _{конц}	0,648	303	303	7800±100
Этанол	0,654	295	294	3700±100
Бутанол-1	0,602	298	297	3400±100
Пропанол-2	0,546	296	295	4200±150
ДМФА	0,404	292	292	3800±150
Хлороформ	0,259	290	289	1880±100
1,4-Диоксан	0,164	287	287	1900±100
Толуол	0,099	279	285	3440±120
λ_p		22	21	—

Аналитическая ценность зависимости, приведенной на рисунке 5.11, заключается в том, что она может быть использована при анализе смесей на основе ПМАК и позволяет выбрать такой растворитель, в котором мешающее влияние компонентов смеси нивелируется и достигается увеличение селективности определения. Это повышение селективности определения, вызванное проявлением ПМАК таких достаточно уникальных свойств особенно отчетливо в тех смесях, где другие компоненты не проявляют сольватохромного эффекта. В этом случае, подбирая растворитель с определенным значением E_T^N , можно добиться максимально боль-

шого различия в значениях длин волн максимумов поглощения ПМАК и мешающего компонента и тем самым свести к минимуму совместное поглощение компонентов, которое и является основной причиной низкой селективности спектрофотометрического метода при анализе сложных смесей. Например, при спектрофотометрическом определении ПМАК в смесях, содержащих стирол, метилметакрилат и малеиновый ангидрид, которые проявляют в УФ-области спектра остаточное поглощение вплоть до 250–260 нм, наилучшими следует признать растворители с большой полярностью, так как в них максимум спектра поглощения ПМАК наиболее сильно смещен в длинноволновую область относительно значений длин волн поглощения этих мешающих компонентов. Если же рассматривать влияние 2-аминопиридина, исходного вещества при получении ПМАК, наилучшими следует признать растворители со значением E_T^N , меньшими 0,3 или большими 0,6, так как в области значений E_T^N от 0,3 до 0,6 наблюдается максимальное совместное поглощение ПМАК и 2-аминопиридина, и селективность спектрофотометрического определения ПМАК будет низкой.

Природа растворителей влияет и на метрологические характеристики методик спектрофотометрического определения ПМАК. В таблице 5.15 приведены некоторые из таких характеристик для различных растворителей: уравнение градуировочного графика и коэффициент корреляции, диапазон определяемых концентраций и максимальная расчетная систематическая ошибка.

Из данных таблиц 5.14, 5.15 следует, что, меняя растворители, можно варьировать чувствительность и правильность количественных определений в зависимости от поставленных задач: анализ мономеров на стадии их получения или превращения в полимер либо определение ПМАК в объектах окружающей среды. В то же время какой-либо линейной корреляции между молярным коэффициентом поглощения (ϵ) и полярностью растворителей не найдено. Отсутствие свободного члена в уравнениях градуировочных графиков свидетельствует о незначительной систематической погрешности методик спектрофотометрического определения ПМАК.

Таблица 5.15

Некоторые характеристики определения ПМАК
в различных растворителях (n = 10, P = 0,95)

Растворитель	Уравнение градуировочной зависимости	Диапазон определяемых концентраций, мкг/мл	Расчетная систематическая ошибка, %
Вода	$A=0,032c$ $r=0,992$	1,2–60,0	1,2
$\text{CH}_3\text{COOH}_{\text{конц}}$	$A=0,035c$ $r=0,992$	0,01–70,0	2,2
Бутанол-1	$A=0,017c$ $r=0,998$	1,5–60,0	3,5
ДМФА	$A=0,016c$ $r=0,998$	0,6–50,0	4,7
Хлороформ	$A=0,010c$ $r=0,997$	2,5–80,0	1,4
Толуол	$A=0,009c$ $r=0,989$	0,5–80,0	4,0

Правильность методик проверялась способом «введено-найдено». Результаты, приведенные в таблице 5.16, свидетельствуют об удовлетворительной воспроизводимости определений.

Таблица 5.16

Анализ контрольных проб ПМАК (n = 5; P = 0,95)

Растворитель	Взято, мкг/мл	Найдено, мкг/мл	s_r
Вода	1,9	1,8±0,1	0,03
	29,1	28,7±0,9	0,04
$\text{CH}_3\text{COOH}_{\text{конц}}$	1,3	1,2±0,1	0,02
	38,6	38,5±0,1	0,02
Бутанол-1	2,9	2,9±0,1	0,02
	43,6	42,7±1,8	0,05
ДМФА	6,8	6,7±0,2	0,01
	34,2	34,0±0,7	0,02
Хлороформ	4,5	4,3±0,2	0,03
	98,5	98,1±1,4	0,04
Толуол	1,3	1,1±0,2	0,05
	64,0	64,6±2,5	0,03

С целью установления возможности использования разработанных методик для контроля за степенью превращения

ПМАК в полимерный материал исследовано влияние составляющих компонентов полимерных композиций [2]: стирола, метилметакрилата (ММА), малеинового ангидрида (МА) и 2-аминопиридина (АП) на определение ПМАК в хлороформе, ДМФА и бутаноле-1. Было установлено, что в хлороформе стирол мешает определению при содержании больше 25%, ММА мешает при содержании в смеси больше 50%, МА – 90%, АП – 50%. В ДМФА эти значения составляют: стирол – 50%, ММА – 50%, МА – 95%, АП – 80%. В бутаноле-1: стирол определению не мешает, ММА – 50%, МА – 95%, АП – 75%. Эти значения хорошо согласуются с выводами, полученными ранее при обсуждении увеличения селективности спектрофотометрического определения ПМАК, в зависимости от полярности растворителя.

В таблице 5.17 приведены результаты определения степени превращения ПМАК в реакции автополимеризации. Расчет проводили по формуле

$$\text{СП} = (m_{\text{исх}} - m_1) / m_{\text{исх}}, \quad (5.12)$$

где $m_{\text{исх}}$, m_1 – массы мономера, взятого для полимеризации и оставшегося не прореагировавшим (находится по приводимой методике); СП – степень превращения.

Таблица 5.17

Результаты определения степени превращения ПМАК
в реакции автополимеризации (n=5; P=0,95)

Растворитель	Время полимеризации, мин.			
	5	10	20	30
Бутанол-1	0,31±0,04	0,51±0,03	0,89±0,03	0,97±0,05
Хлороформ	0,32±0,03	0,46±0,05	0,85±0,03	0,90±0,04

В качестве растворителя использовали хлороформ и бутанол-1. Они удобны тем, что растворяют все компоненты, кроме образовавшегося полимера, и позволяют максимально повысить селективность определения.

Ход анализа. Навеску пробы массой 25,00 мг растворяют в мерной колбе на 100 мл в любом из исследованных растворителей (табл. 5.14). Аликвотную часть (1,00 мл) помещают в градуированную пробирку и разбавляют растворителем до объема

10,0 мл. Раствор фотометрируют при оптимальной длине волны для выбранного растворителя в кювете с $\ell=1$ см относительно чистого растворителя. По измеренной на спектрофотометре величине оптической плотности, пользуясь уравнением градуировочного графика для данного растворителя, находят концентрацию ПМАК. Далее, учитывая разбавление, находят общее содержание ПМАК в анализируемой пробе [110, 115].

Если сопоставить метрологические характеристики определения ПМАК в различных растворителях, то обращает на себя особое внимание определение в концентрированной уксусной кислоте: высоким мкп (он равен 7800) и, соответственно, низким пределом обнаружения (0,01 мкг/мл). В отличие от других органических растворителей в уксусной кислоте происходит не только растворение ПМАК, но и его гидролиз до 2-аминопиридина. Это подтверждает сравнение спектров поглощения ПМАК и 2-аминопиридина: они совпали.

5.2. Спектрофотометрическое определение дималеинимидов

Дималеинимиды содержат две функциональных малеинимидной группы, поэтому спектрофотометрические определения их должны быть более чувствительными. Нами исследовано три дималеинимида: ФДМИ, ДМИДФМ и ГМДМИ.

5.2.1. Определение *м*-фенилендималеинимида. На рисунке 5.12 приведены спектры поглощения ФДМИ в 9 различных растворителях. Они, подобно спектрам мономалеинимидов, смещаются в коротковолновую область при увеличении полярности среды. Следовательно, дималеинимиды также проявляют отрицательный сольватохромный эффект, только его величина значительно больше, чем величина этого эффекта у мономалеинимидов, по-видимому, вследствие наличия двух малеинимидных хромофоров. Четко выраженные максимумы в спектрах поглощения ФДМИ позволяют легко определять оптимальные условия фотометрирования его растворов.

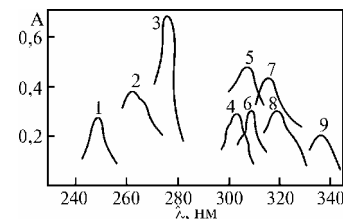


Рис. 5.12. Спектры поглощения ФДМИ в различных растворителях:
1 – этанол, 2 – пропанол, 3 – ДМФА, 4 – этилформиат, 5 – хлороформ, 6 – этилацетат, 7 – бромэтан, 8 – диоксан, 9 – толуол

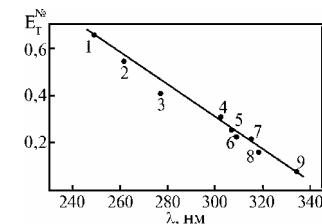


Рис. 5.13. Связь между $\lambda_{\max}$ и E_T^N : 1 – этанол, 2 – пропанол, 3 – ДМФА, 4 – этилформиат, 5 – хлороформ, 6 – этилацетат, 7 – бромэтан, 8 – диоксан, 9 – толуол

Как и для мономалеинимидов, зависимость положения максимума спектра поглощения ФДМИ от нормализованного параметра полярности растворителей $\lambda_{\max} = f(E_T^N)$ линейна (рисунок 5.13) и описывается уравнением.

$$\lambda_{\max} = (345 \pm 2) - (154 \pm 7) E_T^N \quad (5.13)$$

(коэффициент корреляции составляет 0,991).

Значения длин волн максимумов спектров поглощения ФДМИ, рассчитанные по уравнению (5.13), с точностью ± 7 нм совпадают со значениями, полученными экспериментально (табл. 5.18).

Таблица 5.18
Спектральные характеристики ФДМИ

Растворитель	E_T^N	$\lambda_{\max}$, (эксп.), нм	$\lambda_{\max}$, (расч.), нм	$\epsilon_{\max}$, л М ⁻¹ см ⁻¹
Толуол	0,099	323	330	670±30
Диоксан	0,164	318	320	820±20
Бромэтан	0,210	314	312	1130±20
Этилацетат	0,228	308	310	930±20
Хлороформ	0,259	307	305	890±30
Этилформиат	0,315	302	297	940±30
ДМФА	0,404	276	283	1620±40
Пропанол	0,546	261	261	840±30
Этанол	0,654	248	244	2250±50

Для спектрофотометрического определения ФДМИ точную навеску (порядка 0,0100 г) вещества растворяли в мерной колбе на 100 мл в выбранном растворителе. Аликвотные части полученного раствора разбавляли до объема 10 мл выбранным растворителем в градуированных колориметрических пробирках и фотометрировали на спектрофотометре СФ-26 относительно чистого растворителя при длине волны, соответствующей максимуму поглощения соединения в выбранном растворителе (табл. 5.18). С помощью полученных данных по МНК рассчитывали уравнения градуировочных графиков, которые, как и характеристики определения ФДМИ, приведены в таблице 5.19.

Таблица 5.19
Некоторые характеристики определения ФДМИ

Растворитель	Уравнение градуировочной зависимости	Диапазон определяемых концентраций, мкг/мл	Расчетная систематическая ошибка, %
Тоулол	$A=0,0024c$ $r=0,998$	6,0–100,0	2,8
Диоксан	$A=0,0030c+0,026$ $r=0,982$	1,0–100,0	2,3
Бромэтан	$A=0,0042c$ $r=0,984$	1,2–100,0	2,8
Этилацетат	$A=0,0035c$ $r=0,992$	1,4–100,0	2,9
Хлороформ	$A=0,0034c+0,024$ $r=0,989$	1,0–100,0	2,8
Этилформиат	$A=0,0035c$ $r=0,984$	1,0–100,0	2,2
ДМФА	$A=0,0060c+0,023$ $r=0,998$	0,7–100,0	2,6
Пропанол	$A=0,0031c$ $r=0,999$	1,3–100,0	2,6
Этанол	$A=0,0083c-0,016$ $R=0,996$	0,5–100,0	1,9

По предлагаемой методике был проведен анализ содержания малеинимидов в контрольных пробах в различных растворителях.

Ход анализа. Навеску пробы ФДМИ массой ~10,0 мг растворяют в мерной колбе на 100 мл в любом из 9 исследованных растворителей. Аликвотные части (0,1, 5,0 мл) полученного раствора помещают в градуированные пробирки и разбавляют до

объема 10 мл выбранным растворителем. Растворы фотометрируют при оптимальной для данного растворителя длине волны. По измеренной оптической плотности, пользуясь уравнением градуировочного графика и учитывая разбавления, находят содержание ФДМИ в пробе [99].

Результаты анализа контрольных проб ФДМИ в различных растворителях приведены в таблице 5.20.

Таблица 5.20
Анализ контрольных проб ФДМИ (n=5; P=0,95)

Растворитель	Взято, мкг/мл	Найдено, мкг/мл	s_r
Тоулол	10,0	9,8±0,7	0,060
	90,0	88,7±2,9	0,024
Диоксан	5,0	5,2±0,3	0,040
	50,0	51,4±1,1	0,021
Бромэтан	3,0	3,1±0,2	0,050
	50,0	50,5±1,3	0,020
Этилацетат	10,0	9,9±0,5	0,045
	70,0	71,2±2,8	0,030
Хлороформ	5,0	5,3±0,3	0,060
	50,0	48,9±3,1	0,054
Этилформиат	5,0	5,1±0,3	0,052
	50,0	4,8±0,4	0,040
ДМФА	5,0	51,6±2,1	0,070
	50,0	4,8±0,4	0,030
Пропанол	4,0	4,1±0,4	0,083
	28,0	27,6±2,7	0,080
Этанол	3,0	2,8±0,2	0,055
	30,0	29,3±1,9	0,050

С целью установления возможности использования разработанных методик для контроля за технологическим процессом синтеза ФДМИ исследовано влияние таких веществ, как *m*-фенилендиамин (ФДА) и малеиновый ангидрид (МА), на определение ФДМИ в этилацетате, ДМФА и этаноле. За предельное значение принято увеличение относительной погрешности определения над контрольным в 2 раза. В этаноле определению не мешают 5% избытки МА и ФДА, в ДМФА – 10% и 7% избытки, в этилацетате двукратное увеличение погрешности определения достигается при 25% избытке обоих веществ. Следует отметить, что использование других растворителей позволяет расширить ряд анализируемых объектов.

При анализе воздуха рабочей зоны и проб полимерного материала с высокими степенями превращения ФДМИ в качестве растворителей лучше использовать этанол или ДМФА, при технологическом контроле процесса синтеза ФДМИ – любой из исследованных растворителей.

5.2.2. Определение 4,4'- дималеинидадифенилметана. На рисунке 5.14 приведены спектры поглощения ДМИДФМ в 6 различных растворителях. Они, подобно спектрам ФДМИ, смещаются в коротковолновую область при увеличении полярности среды, т.е. ДМИДФМ также проявляет отрицательный сольватохромный эффект (гипсохромный сдвиг), который простирается на протяжении почти всей УФ-области от 216 нм для наиболее полярного бутанола до 321 нм для наименее полярного этилацетата.

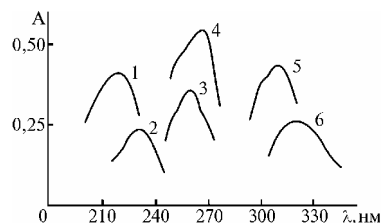


Рис. 5.14. Спектры поглощения ДМИДФМ в различных растворителях: 1 – бутанол; 2 – гексанол; 3 – ДМСО; 4 – ДМФА; 5 – хлороформ; 6 – этилацетат

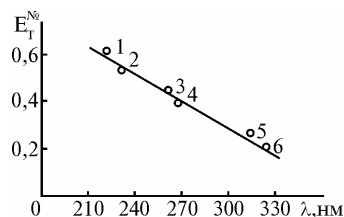


Рис. 5.15. Связь между $\lambda_{\max}$ ДМИДФМ и E_T^N : 1 – бутанол; 2 – гексанол; 3 – ДМСО; 4 – ДМФА; 5 – хлороформ; 6 – этилацетат

Четко выраженные максимумы в спектрах поглощения ФДМИ позволяют легко определять оптимальные условия фотометрирования его растворов.

Как и для ФДМИ, зависимость положения длин волн максимумов спектров поглощения ДМИДФМ от нормализованного параметра полярности растворителей $\lambda_{\max} = f(E_T^N)$ линейна (рис. 5.15) и описывается уравнением

$$\lambda_{\max} = (383 \pm 3) - (283 \pm 5) E_T^N. \quad (5.14)$$

Коэффициент корреляции составляет 0,999.

Уравнение позволяет определить длину волны максимума полосы поглощения ДМИДФМ для любого растворителя с известным значением E_T^N с точностью порядка 5 нм, что подтверждается данными таблицы 5.21, где приведены экспериментальные и рассчитанные по уравнению 5.14 значения длин волн максимумов спектров поглощения ДМИДФМ в различных растворителях.

Важная аналитическая характеристика – молярный коэффициент поглощения – возрастает с увеличением полярности растворителя, однако линейной корреляции не наблюдается.

В таблицах 5.21 и 5.22 приведены некоторые метрологические характеристики спектрофотометрического определения ДМИДФМ в различных органических растворителях.

Таблица 5.21
Спектральные характеристики ДМИДФМ ($n = 5$; $P = 0,95$)

Растворитель	E_T^N	$\lambda_{\max}$, (эксп.), нм	$\lambda_{\max}$ (расч.), нм	$\epsilon_{\max}$, л $M^{-1} cm^{-1}$
Этилацетат	0,228	321	321	14600±350
Хлороформ	0,259	314	312	8400±150
ДМФА	0,404	268	271	18800±400
ДМСО	0,444	261	260	12600±200
Гексанол-1	0,559	227	227	9600±100
Бутанол-1	0,602	216	215	11700±300

Таблица 5.22
Некоторые характеристики определения ДМИДФМ

Растворитель	Уравнение градуировочного графика	Диапазон определяемых концентраций, мкг/мл	$C_{\min}$, мкг/мл	Расчетная систематическая ошибка, %
Этилацетат	$A=0,043c+0,005$ $r=0,998$	0,1-30,0	0,1	2,6
Хлороформ	$A=0,023c$ $r=0,989$	0,6-50,0	0,5	3,5
ДМФА	$A=0,045c+0,004$ $r=0,995$	0,1-30,0	0,1	2,1
ДМСО	$A=0,036c-0,005$ $r=0,997$	0,2-40,0	0,1	2,7
Гексанол-1	$A=0,027c+0,003$ $r=0,999$	0,2-80,0	0,2	3,0
Бутанол-1	$A=0,032c-0,003$ $r=0,996$	0,2-50,0	0,1	2,9

Правильность методик проверялась методом «взято-найдено». Данные, приведенные в таблице 5.23, свидетельствуют о хорошей воспроизводимости результатов определения ДМИДФМ.

Таблица 5.23
Анализ контрольных проб ДМИДФМ (n = 5; P = 0,95)

Растворитель	Взято, мкг/мл	Найдено, мкг/мл	s_r
Этилацетат	6,0	5,9±0,2	0,040
	25,0	25,1±0,4	0,014
Хлороформ	6,0	5,9±0,1	0,020
	25,0	24,7±0,4	0,011
ДМФА	10,0	10,0±0,2	0,020
	30,0	30,0±0,5	0,010
ДМСО	6,0	5,9±0,2	0,035
	30,0	29,0±1,5	0,020
Гексанол-1	6,0	5,7±0,3	0,030
	25,0	24,0±1,0	0,024
Бутанол-1	6,0	5,9±0,1	0,022
	25,0	25,5±0,4	0,010

С целью установления возможности использования разработанных методик для контроля за технологическим процессом синтеза ДМИДФМ исследовано влияние таких веществ, как 4,4'-диаминодифенилметан (ДАДФМ) и малеиновый ангидрид (МА), на определение ДМИДФМ в этилацетате, так как в этом растворителе спектр поглощения имида максимально сдвинут по отношению к краям полос поглощения мешающих компонентов. За предельное значение принято увеличение относительной погрешности определения над контрольным в 2 раза. Определению не мешает МА при содержании до 30% и ДАДФМ до 15% в смеси. В случае, когда состав смеси неизвестен, необходимо провести качественный анализ с помощью известных аналитических реакций, например, с гидрокарбонатом натрия после добавления воды или с β -нафтолом после образования соли диазония.

Выполнение определений. Навеску пробы ДМИДФМ массой порядка 10,0 мг растворяют в мерной колбе на 25,0 мл в любом из 6 изученных растворителей. При определении степени полимеризации измельченную навеску помещают в пробирку и экстрагируют не вступивший в реакцию мономер двумя порциями растворителя по 5 мл в течение 10 мин при перемешивании, экстракты объеди-

няют, а полимер переносят на фильтр. Объем экстрактов доводят до 25 мл растворителем, приливая его через воронку с фильтром, на котором находится полимер. Аликвотную часть (0,1 мл) полученного раствора помещают в градуированную пробирку и разбавляют до объема 10 мл. Растворы фотометрируют при оптимальной для данного растворителя длине волны относительно чистого растворителя. По измеренной оптической плотности, пользуясь уравнением градуировочного графика с учетом разбавления, находят содержание ДМИДФМ в пробе [105].

Чтобы установить возможность использования методик для контроля за процессом получения полимерных материалов, определяли степень превращения ДМИДФМ в реакции его автополимеризации и сополимеризации с ДАДФМ при соотношении 1:0,1. В качестве растворителя был выбран этилацетат, так как он хорошо растворяет мономеры и не растворяет полимерный материал.

Адекватность данных, полученных методом УФ-спектроскопии, действительным процессам оценивалась методом ИК-спектроскопии по ослаблению или исчезновению полос валентных колебаний C=C-связи при 1600 см^{-1} и полосам вблизи 3000 см^{-1} [67, 68]. Степень превращения (СП) рассчитывали по формуле, приведенной в [116]:

$$\text{СП} = (m_{\text{исх}} - m_t) / m_{\text{исх}}, \quad (5.15)$$

где $m_{\text{исх}}$ – масса взятого для полимеризации мономера; m_t – масса несвязанного полимера в момент времени t (определялась по предлагаемой методике).

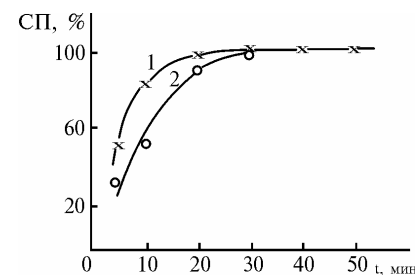


Рис. 5.16. Зависимость степени превращения ДМИДФМ в реакции автополимеризации (1) и сополимеризации с ДАДФМ (2) от времени

Зависимость степени превращения ДМИДФМ в реакциях полимеризации приведена на рисунке 5.16.

5.2.3. Определение гексаметилендималеинида. Перечень использованных растворителей для определения ГМДМИ приводится в таблице 5.24. Часть из перечисленных растворителей использовалась только для установления корреляции между максимумами спектров поглощения ГМДМИ и полярностью растворителей. Однако для них также приводятся молярные коэффициенты поглощения, рассчитанные из спектров. Спектры поглощения ГМДМИ в этих растворителях приведены на рисунке 5.17.

Таблица 5.24
Спектральные характеристики ГМДМИ (n=5; P=0,95)

Растворитель	E_T^N	$\lambda_{\max}$, (эксп.), нм	$\lambda_{\max}$, (расч.), нм	$\varepsilon_{\max}$, л М ⁻¹ см ⁻¹
Этиленгликоль	0,790	217	220	680±50
Этанол	0,654	243	241	2300±150
Бутанол-1	0,602	255	250	680±400
Бутанол-2	0,546	252	258	150±20
Ацетонитрил	0,460	274	271	2050±150
ДМСО	0,444	271	274	2050±150
ДМФА	0,404	280	280	3040±150
Хлороформ	0,259	300	302	1500±50
Бромэтан	0,213	305	308	840±50
Тетрахлорметан	0,052	337	334	1790±150

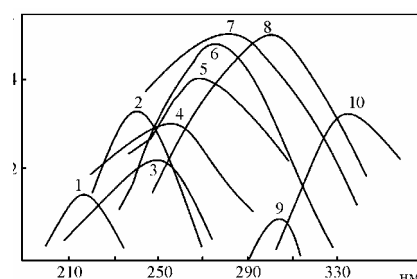


Рис. 5.17. Спектры поглощения ГМДМИ в различных растворителях:

1 – этиленгликоль, 2 – этанол, 3 – бутанол, 4 – пропанол, 5 – ацетонитрил, 6 – ДМСО, 7 – ДМФА, 8 – хлороформ, 9 – бромэтан, 10 – ТХМ

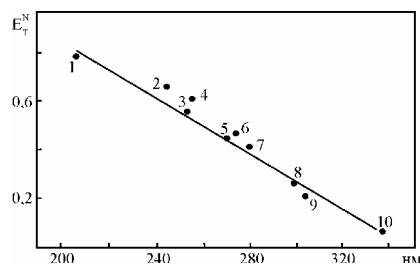


Рис. 5.18. Связь между $\lambda_{\max}$ ГМДМИ и E_T^N :

1 – этиленгликоль, 2 – этанол, 3 – бутанол, 4 – пропанол, 5 – ацетонитрил, 6 – ДМСО, 7 – ДМФА, 8 – хлороформ, 9 – бромэтан, 10 – ТХМ

Они представляют собой широкие неструктурированное полосы, длины волн максимумов которых определяли по [112]. Отличительной чертой спектров поглощения ГМДМИ является то, что они смещаются в коротковолновую область при увеличении полярности среды. Следовательно, ГМДМИ проявляет отрицательный сольватохромный эффект (гипсохромный сдвиг), который простирается на протяжении почти всей УФ-области от 200 нм для наиболее полярного этиленгликоля до 380 нм для наименее полярного тетрахлорметана (ТХМ).

Зависимость длин волн максимумов спектров поглощения ГМДМИ от E_T^N , приведенная на рисунке 5.18, хорошо аппроксимируется уравнением (5.16):

$$\lambda_{\max} = (341 \pm 3) - (154 \pm 6) E_T^N. \quad (5.16)$$

Коэффициент корреляции $r = 0,994$. Некоторые характеристики определения ГМДМИ в 5 растворителях даны в таблице 5.25. Правильность методик проверена методом «взято-найдено». Результаты приведены в таблице 5.26, они свидетельствуют об удовлетворительной воспроизводимости результатов определений ГМДМИ.

Таблица 5.25
Некоторые характеристики определения ГМДМИ

Растворитель	Уравнение градуировочного графика	Диапазон определяемых концентраций, мкг/мл	$C_{\min}$, мкг/мл	Расчетная систематическая ошибка, %
Ацетонитрил	$A=0,008c+0,004$ $r=0,998$	0,1-160	0,8	2,6
Хлороформ	$A=0,005c$ $r=0,989$	1,0-200	0,9	3,5
ДМФА	$A=0,01c$ $r=0,995$	0,1-110	0,9	2,1
Этанол	$A=0,008c-0,03$ $r=0,997$	1,0-200	0,9	2,7
Тетрахлорметан	$A=0,007c+0,004$ $r=0,999$	1,0-220	0,8	3,0

Таблица 5.26
Анализ контрольных проб ГМДМИ (n = 5; P = 0,95)

Растворитель	Взято, мкг/мл	Найдено, мкг/мл	s_r
Ацетонитрил	7,2	7,4±0,5	0,070
	52,8	53,1±0,4	0,010
Хлороформ	6,9	7,2±0,4	0,040
	55,2	55,6±0,2	0,010
ДМФА	7,5	8,0±0,5	0,050
	60,0	60,3±0,5	0,030
Тетрахлорметан	5,7	5,9±0,2	0,050
	108,3	108,6±0,3	0,030
Этанол	4,3	4,5±0,3	0,070
	90,3	90,6±0,3	0,004

Выполнение определений. Навеску пробы ГМДМИ массой ~10,0 мг растворяют в мерной колбе на 100 мл в любом из 5 изученных растворителей. Аликвотные части (0,1, 5,0 мл) полученного раствора помещают в градуированные пробирки и разбавляют до объема 10 мл выбранным растворителем. Растворы фотометрируют при оптимальной для данного растворителя длине волны. По измеренной оптической плотности, пользуясь уравнением градуировочного графика с учетом разбавления, находят содержание ГМДМИ в пробе [104].

5.2.4. Определение 4,4'-дикарбоксималеинамидодифенилметана. Спектры поглощения ДКМАДФМ в 14 различных растворителях, перечень которых дан в таблице 5.27, приведены на рисунке 5.19. Они представляют собой относительно широкие, неструктурированные полосы с четко выраженными максимумами. Отличительной чертой спектров поглощения ДКМАДФМ является то, что они смещаются в коротковолновую область при увеличении полярности среды, т.е. ДКМАДФМ проявляет отрицательный сольватохромный эффект (гипсохромный сдвиг), который простирается на протяжении от ближней УФ-области 188 нм для наиболее полярного пропанола до видимой 530 нм для наименее полярного тетрагидрофурана (ТХМ).

Таблица 5.27
Спектральные характеристики ДКМАДФМ (n = 5; P = 0,95)

Растворитель	E_T^N	$\lambda_{\max}$, (эксп.), нм	$\lambda_{\max}$, (расч.), нм	$\epsilon_{\max}$, л М ⁻¹ см ⁻¹
Пропанол	0,617	190	184	1300±50
Ацетилацетон	0,571	208	210	850±50
Гексанол	0,559	216	217	600±50
Пропанол-2	0,546	220	224	1300±50
Бутанол-2	0,506	246	246	680±40
Ацетонитрил	0,640	275	272	890±50
ДМСО	0,444	282	281	12600±150
ДМФА	0,404	297	300	16700±150
Диметилацетамид (ДМАА)	0,401	302	304	21600±150
Ацетон	0,355	331	330	2100±100
Ацетофенон	0,306	360	358	1000±50
Хлороформ	0,259	380	384	390±50
Диэтиламин	0,145	445	447	10600±150
ТХМ	0,052	502	499	350±50

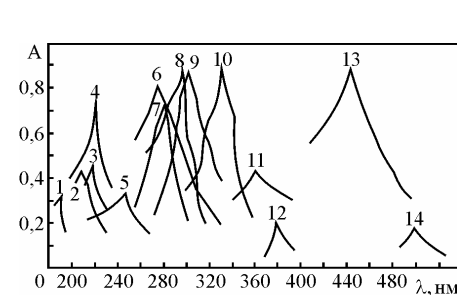


Рис. 5.19. спектры поглощения ДКМАДФМ в различных растворителях: 1 – пропанол; 2– ацетилацетон; 3 – гексанол; 4 – пропанол-2; 5 – бутанол; 6 – ацетонитрил; 7 – ДМСО; 8 – ДМФА; 9 – деметилацетамид; 10 – ацетон; 11 – ацетофенон; 12 – хлороформ; 13 – диэтиламин; 14 – ТХМ

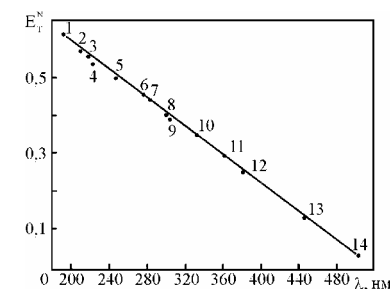


Рис. 5.20. Связь между $\lambda_{\max}$ ДКМАДФМ и E_T^N : 1 – пропанол; 2– ацетилацетон; 3 – гексанол; 4 – пропанол-2; 5 – бутанол; 6 – ацетонитрил; 7 – ДМСО; 8 – ДМФА; 9 – деметилацетамид; 10 – ацетон; 11 – ацетофенон; 12 – хлороформ; 13 – диэтиламин; 14 – ТХМ

На рисунке 5.20 приведена графическая зависимость максимумов спектров поглощения от параметра E_T^N , которая хорошо аппроксимируется уравнением:

$$\lambda_{\max} = (528 \pm 8) - (557 \pm 2) E_T^N \quad (5.17)$$

(коэффициент корреляции $r=0,994$).

Некоторые метрологические характеристики определения ДКМАДФМ в 6 растворителях приведены в таблицах 5.27 и 5.28. Линейность градуировочного графика проверяли, используя критерий Фишера. Низкие значения свободного члена уравнений градуировочных графиков свидетельствует о незначительной систематической погрешности, которая при расчетном методе получается всегда завышенной.

Таблица 5.28

Некоторые характеристики определения ДКМАДФМ

Растворитель	Уравнение градуировочного графика	Диапазон определяемых концентраций, мкг/мл	$C_{\min}$, мкг/мл	Расчетная систематическая ошибка, %
Ацетонитрил	$A=0,02c$ $r=0,998$	0,2-40	0,2	2,3
Хлороформ	$A=0,002c$ $r=0,989$	10,0-700	9,0	3,2
ДМФА	$A=0,24c+0,003$ $r=0,995$	0,1-30	0,1	2,1
ДМСО	$A=0,03c+0,002$ $r=0,997$	0,2-50	0,2	2,4
ДМАА	$A=0,05c+0,001$	0,1-30	0,1	2,0
ДЭА	$A=0,027c+0,003$	0,2-45	0,2	2,8

Правильность методик определения ДКМАДФМ в различных растворителях проверяли по способу «взято–найдено».

Выполнение определений. Навеску пробы массой 2,50 мг растворяют в мерной колбе вместимостью 25,00 мл в любом из 6 растворителей, приведенных в таблице 5.28. Аликвотную часть полученного раствора (0,1 мл) помещают в градуированную пробирку и разбавляют растворителем до объема 10 мл. Раствор фотометрируют при оптимальной для данного растворителя длине волны

относительно чистого растворителя. Содержание ДКМАДФМ в пробе определяют по соответствующему уравнению градуировочного графика [106]. Данные, приведенные в таблице 5.29, свидетельствуют об удовлетворительной воспроизводимости результатов определений.

Таблица 5.29

Анализ контрольных проб ДКМАДФМ ($n = 5$; $P = 0,95$)

Растворитель	Взято, мкг/мл	Найдено, мкг/мл	s_r
Ацетонитрил	10,0	$10,2 \pm 0,2$	0,020
	30,0	$29,9 \pm 0,1$	0,010
Хлороформ	6,0	$5,7 \pm 0,4$	0,040
	30,0	$29,0 \pm 0,2$	0,020
ДМФА	6,0	$5,9 \pm 0,2$	0,030
	10,0	$9,9 \pm 0,2$	0,010
ДМСО	6,0	$5,7 \pm 0,3$	0,030
	30,0	$29,3 \pm 1,0$	0,020
ДМАА	3,0	$2,9 \pm 0,2$	0,020
	10,0	$9,9 \pm 0,2$	0,010
ДЭА	6,0	$5,9 \pm 0,2$	0,030
	24,0	$24,1 \pm 0,3$	0,010

При синтезе ДКМАДФМ, а также при получении на его основе полимерных материалов важно контролировать степень его получения или превращения и необходимо знать мешающее влияние исходных веществ. Результаты исследования влияния исходных веществ на определение ДКМАДФМ в диметилацетиамиде с концентрацией 8,0 мкг/мл приведены в таблице 5.30. Граничная погрешность определения была принята равной 10%. Эта величина, выше которой, считалось, исходное вещество влияет на результат определения. Установлено, что определению не мешают малеиновый ангидрид до 20% и 4,4'-диаминодифенилметан до 30% [106].

Заклучая раздел спектрофотометрического определения малеинимидов с использованием явления сольватохромии, можно отметить следующее. Этим методом разработаны методики определения 15 соединений: 7 мономалеинимидов, 3 дималеинимида и 2 амида малеиновой кислоты. Метод прямой спектрофотометрии осуществляется по следующей схеме: *взятие навески ее растворение – фотометрирование полученного раствора* и отличается поэтому небольшими значениями систематической по-

грешности и случайных отклонений. Доказательством первого являются, во-первых, небольшие расчетные систематические погрешности (они всегда завышены по сравнению с реальной систематической погрешностью [76]) и, во-вторых, низкие значения свободных членов градуировочных зависимостей (иногда они вообще отсутствуют). Свидетельствованием в пользу второго являются простота методик и отсутствие многостадийности (последовательности нескольких химических реакций), как например, у гидроксаматного метода.

Таблица 5.30

Влияние исходных веществ на определение ДКМАДФМ в ДМАА

Содержание примесей, %	Погрешность определения ДКМАДФМ, %	
	малеиновый ангидрид	4,4'-диаминодифенилметан
5,0	0,6	0,7
10,0	1,2	0,7
15,0	5,9	1,2
20,0	9,2	2,6
25,0	12,3	4,3
30,0	15,4	8,0
35,0	18,0	12,0
40,0	—	14,0

Сравнивая чувствительность определений этим методом, необходимо отметить, что она сопоставима с чувствительностью существующих фотометрических методов [9] и даже превышает их [46] и превосходит на несколько порядков электрохимические титриметрические методы определения малеинимидов [36, 40, 61]. Важным преимуществом метода является возможность изменения чувствительности определений сменой растворителя: лишь только подбирая растворитель, можно изменять предел обнаружения малеинимидов, иногда (ФДМИ, НФМИ, ПТМИ, ПМАК) почти на 1–2 порядка, а также и селективность определений малеинимидов. Последнее обстоятельство делает перспективным использование предлагаемых методик при анализе реальных объектов.

Все методики спектрофотометрического определения малеинимидов в различных растворителях проверялись на однородность с помощью критерия Кохрана [76]:

$$G = S_{\max}^2 / (S_1^2 + S_2^2 + \dots + S_k^2). \quad (5.18)$$

Для этого вычисляются все выборочные дисперсии S_i^2 и составляется отношение наибольшей из дисперсий к общей сумме всех выборочных дисперсий и затем сравнивается с табличным значением критерия Кохрана для уровня значимости $\beta = 0,05$ и числе степеней свободы $f = k-1$. Поскольку найденное дисперсионное отношение $G < G_{\text{крит}}$, то все методики однородны и все выборочные дисперсии можно считать оценками одной генеральной дисперсии.

Существующие способы фотометрического определения малеинимидов (гидроксаматные) характеризуются плохой воспроизводимостью результатов анализа. Во многом это объясняется многостадийностью определений и неустойчивостью окраски получаемых растворов.

К достоинствам спектрофотометрических определений относятся также простота и экспрессность – время анализа определяется временем приготовления и фотометрирования растворов имидов и составляет 2–3 мин.

Из недостатков необходимо отметить временные и прочие затраты на очистку растворителей. Однако результаты наших исследований [45, 117] по спектрофотометрическому определению дибутилфталата с использованием различных растворителей показывают, что в некоторых случаях можно использовать и неочищенные растворители. По отношению к малеинидам это обстоятельство требует дополнительных исследований.

Так как способ спектрофотометрического определения малеинимидов основан на свойствах молекулы имида в целом, то по принятой классификации описанный метод можно отнести к шестой группе способов.

5.3. Механизм сольватохромии

Результаты наших исследований показывают, что малеинимиды можно отнести к сольватохромным соединениям. Для исследованных соединений, за исключением ПМАК, характерен отрицательный сольватохромный эффект – спектры поглощения в УФ-области и их максимумы смещаются в сторону меньших длин волн при увеличении полярности растворителя (по другой классификации – это гипсохромный, или «синий» сдвиг). Для ПМАК характерен положительный сольватохромный эффект: спектры поглощения его сдвигаются в сторону больших длин волн (батохромный,

или «красный» сдвиг) при увеличении полярности растворителя [17, 94, 95].

Влияние растворителей на электронные спектры определяется главным образом природой хромофора и электронного перехода (в нашем случае интерес представляют $n \rightarrow \pi^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$ и переходы с переносом заряда). У фенилмономалеинимидов хромофорами являются малеинимидная и бензольная функциональные группы с соответствующими ауксохромными группами. У дималеинимидов – две малеинимидные и бензольная (для фенилендималеинимидов), а у ГМДМИ – два малеинимидных хромофора. У ПМИ малеинимидный хромофор с пиридиновым заместителем.

Электронными переходами в исследованных соединениях по-видимому являются $n \rightarrow \pi^*$ и $\pi \rightarrow \pi^*$, а в случае дималеинимидов возможны и переходы с переносом заряда, поскольку сольватохромный эффект у них значительно превышает таковой у мономалеинимидов. В результате электронного перехода образуется возбужденная молекула с дипольным моментом μ_e . Если величина μ_e значительно отличается от дипольного момента μ_g той же молекулы в основном состоянии, то можно отметить влияние растворителей на спектры поглощения.

Если же различие между величинами μ_e и μ_g небольшое и отсутствуют электронодонорные или электроноакцепторные заместители, то влияние растворителей на спектры поглощения веществ незначительно. В качестве примера можно привести исследования сольватохромии таких соединений, как производные бензола, полиметиновые красители и др. [91, 96, 118, 119].

Для раствора биполярного соединения в полярном растворителе сольватация в основном состоянии обусловлена главным образом диполь-дипольными взаимодействиями, поэтому вокруг молекул растворенного вещества образуется клетка из ориентированных молекул растворителя, способствующая стабилизации основного состояния молекулы. Если при электронном переходе дипольный момент растворенного вещества возрастает ($\mu_g < \mu_e$), то возбужденное состояние Франка-Кондона возникает в клетке растворителя, построенной из уже частично ориентированных биполярных молекул растворителя. Большая по сравнению с основным состоянием стабилизация возбужденного состояния при повышении полярности среды приведет к батохромному (красному) сдвигу, величина которого зависит от степени

изменения дипольного момента растворенного вещества в процессе перехода, величины дипольного момента растворителя и силы межмолекулярного взаимодействия.

Если в процессе электронного перехода дипольный момент молекулы растворенного вещества уменьшается, то в возбужденном состоянии Франка-Кондона молекулы находятся в напряженной клетке растворителя, полярные молекулы которой ориентированы таким образом, что они не могут эффективно стабилизировать возбужденное состояние. Поэтому в полярных растворителях энергия основного состояния оказывается ниже энергии возбужденного состояния, что приводит к гипсохромному сдвигу. Налагающийся на последний батохромный сдвиг, обусловленный поляризацией [94], обычно по абсолютной величине меньше, поэтому результирующий сдвиг будет гипсохромным.

Райхардт [94] приводит 22 соединения из наиболее изученных, проявляющих положительный и отрицательный сольватохромные эффекты, подтверждающие сказанное выше. У соединений с 1 по 11 возбужденное состояние более полярно, нежели основное ($\mu_g < \mu_e$), и они проявляют батохромный сдвиг. У соединений с 12 по 22 наблюдается гипсохромный эффект, и основное состояние у них более полярно, чем возбужденное ($\mu_g > \mu_e$).

Для проверки правильности этого положения для малеинимидов был проведен расчет дипольных моментов (в условных единицах) N-фенилзамещенных мономалеинимидов для основного и возбужденного состояний [120, 121]. Расчет производился по следующей схеме. Сначала с помощью средств программного комплекса Hyper Chem 5 на ПЭВМ методами молекулярной механики рассчитывали равновесную геометрическую конфигурацию молекулы малеинимида, затем, пользуясь проекцией этой структуры на плоскость и данными расчета вкладов АО в МО молекулы (в приближении Хюккеля), определяли дипольный момент молекулы (приближение Франка-Кондона) в основном ($n \rightarrow \text{ВЗМО}$) и возбужденном ($\pi^* \rightarrow \text{НСМО}$) состоянии графическими методами [121]. Результаты расчета дипольных моментов малеинимидов приведены в таблице 5.31.

Таблица 5.31
Рассчитанные дипольные моменты малеинимидов

Имид	μ_g , усл.ед.	μ_s , усл.ед.	$\Delta \mu$, усл.ед.
ФМИ	12,96	1,92	11,04
ОТМИ	19,57	2,35	17,22
ПТМИ	17,31	2,29	15,02
НФМИ	5,46	1,10	4,36
ИФМИ	10,07	1,73	8,34

Как видно из данных таблицы 5.31, основное состояние молекул малеинимидов гораздо более полярно, чем возбужденное. При переходе, как показывает расчет, происходит не только уменьшение дипольного момента молекулы, но и меняется на 180° его направление. Этот факт объясняет наблюдаемый у малеинимидов отрицательный сольватохромный эффект. Кроме того, величина дипольного момента перехода $\Delta\mu$ отличается для различных малеинимидов. Это объясняет их различную чувствительность к изменению полярности среды. НФМИ проявляет минимальную чувствительность потому, что дипольный момент при электронном переходе меняется незначительно (табл. 5.31). Расчеты согласуются с экспериментальными данными (сдвиг длины волны максимума спектра поглощения при изменении полярности растворителей равен всего 6 нм).

Авторы работ [90, 96, 122] отмечают, что предвидеть изменения в спектрах поглощения сольватохромных соединений на основании только отдельных макроскопических параметров растворителя невозможно или такое изменение выполняется только в ряду однотипных растворителей. Они же отмечают, что корреляции между значениями максимумов поглощения сольватохромных полиметиновых красителей и величинами ϵ_r , n и другими, связанными с ними параметрами, например, функции Кирквуда, не наблюдается или она слабая. Так как в растворах исследованных красителей не выявлено специфической сольватации с образованием водородной связи или образования ассоциатов, делается вывод о вкладе в эффект сольватохромии помимо природы вещества и макроскопических характеристик растворителя его микроскопических свойств.

Для аналитических целей, в особенности в молекулярной спектроскопии, важнейшую роль имеет оптимальная длина волны

фотометрирования (соответствующая максимуму спектра поглощения), которая определяет чувствительность аналитических определений [17]. Отсюда ясна важность установления взаимосвязи между какой-либо характеристикой полярности растворителей и длиной волны максимума спектра поглощения.

Как уже отмечалось выше, К. Райхардт [94] считает, что для характеристики полярности растворителей предложено свыше 30 различных параметров, из которых наилучшими являются эмпирические параметры (Z , AN , $E_T(30)$, E_T^N и др.), полученные при изучении спектров поглощения различных стандартных соединений. Хорошие корреляции λ_{max} от этих параметров объясняются тем, что такой подход учитывает всю совокупность универсальных межмолекулярных взаимодействий [93], обусловленных как микро так и макроскопическими параметрами среды. Использование параметров полярности, основанных на спектральных свойствах сольватохромных соединений, позволяет получить зависимости максимумов спектров поглощения от них с заведомо высокими коэффициентами корреляции. Этот факт отмечен в работе [96], где получена линейная зависимость частот перехода одного полиметинового красителя (индотрикарбоцианин) от частот перехода другого красителя ((пиридо) – (пиридило)-карбоцианин) в одинаковых растворителях.

Можно привести и такие известные параметры, как донорное число DN , гидрофобный параметр π_χ , кинетический параметр Y и сольватохромные параметры Камлета-Тафта (β , α , π^*). Каждый из параметров в отдельности хорошо коррелирует лишь с некоторыми спектральными характеристиками различных соединений. Так, в работах [123, 124] обнаружены специфические зависимости частот поглощения изученных соединений от параметров полярности растворителя, не соблюдающиеся для других веществ. Очень часто ассоциация и другие межмолекулярные процессы нарушают наблюдаемые зависимости. Именно действием ассоциации автор объясняет плохую корреляцию между спектральными характеристиками соединений и сольватохромным параметром Камлета-Тафта π^* [125], поэтому предлагает свой S -параметр, хорошо описывающий наблюдаемую сольватохромную.

Лучшие результаты получаются для уравнения с привлечением не одного, а нескольких параметров. Многопараметрические уравнения, учитывая вклады различных межмолеку-

лярных взаимодействий, наиболее полно отражают реальную картину сольватации растворенного вещества и происходящие с ним изменения. Так, в работе [126] предложено уравнение с привлечением пяти параметров полярности растворителя – S , π^* , σ , α и β . Для практических целей такие зависимости вряд ли пригодны, в особенности для аналитических целей.

Для аналитических целей требуется простое описание процесса с одним или двумя параметрами, как например, E_T (30) или E_T^N [94, 127–129]. Параметр E_T^N , предложенный Райхардтом [94], относится к эмпирическим спектроскопическим параметрам полярности растворителей, поэтому для него справедливы все положения, приведенные выше. Преимущество этого параметра перед другими заключается не только в его представительности (определен для 276 растворителей), но и в том, что этот нормализованный безразмерный параметр меняется в пределах от 0,000 для неполярного соединения тетраметилсилана (ТМС) до 1,000 для воды. Поэтому для характеристики полярности использованных в работе растворителей нами был выбран нормализованный параметр полярности растворителей E_T^N .

В качестве количественной характеристики сольватохромии нами предлагается угловой коэффициент в линейной зависимости $\lambda_{\max} = f(E_T^N)$, который мы обозначили как λ_p . Мы назвали его коэффициентом эффективности сольватохромии для данного соединения (или коэффициентом чувствительности к полярности растворителя для данного соединения). Он показывает величину сдвига максимума спектра поглощения соединения при переходе от неполярного к полярному растворителю. Измеряется λ_p в нм. Поскольку наблюдается расхождение между экспериментальным $\lambda_{p(э)}$ и расчетным $\lambda_{p(р)}$ значениями (табл. 5.32), то лучше всего пользоваться экспериментальным значением. Свободный член в уравнениях этих зависимостей характеризует длину волны максимума спектра поглощения соединения в среде с наименьшей полярностью.

Таблица 5.32

Величины коэффициентов эффективности сольватохромии исследованных соединений

Соединение	Заместитель в фенильном радикале	σ^0	$\lambda_p(р)$	$\lambda_p(э)$
ОТМИ	o-CH ₃	-0,19	52	39
ПТМИ	n-CH ₃	-0,15	75	60
ФМИ	H	0,00	49	36
ИФМИ	n-1	0,27	33	28
НФМИ	n-NO ₂	0,77	7	6
НМИ	1-нафтил	—	3	3
ПМИ	—	—	31	28
ПМАК	—	—	21	22
ФДМИ	м-фенилен	—	154	75
ДМИДФМ	4,4'-дифенилметил	—	283	105
ГДМИ	—	—	154	120
ОФДА	—	—	147	120
МФДА	—	—	154	130
ПФДА	—	—	89	78

Примечание: σ^0 – эффективная константа заместителя [130].

Для электронодонорных заместителей в фенильном радикале мономалеинимидов наблюдается увеличение дипольного момента молекулы в основном состоянии и симбатное увеличение коэффициента эффективности сольватохромии – λ_p (рис. 5.22). Зависимость λ_p от эффективной константы заместителя σ^0 для мономалеинимидов описывается уравнением (5.19) с коэффициентом корреляции 0,990

$$\lambda_p = (0.922 \pm 0.07) - (0.020 \pm 0.002) \sigma^0. \quad (5.19)$$

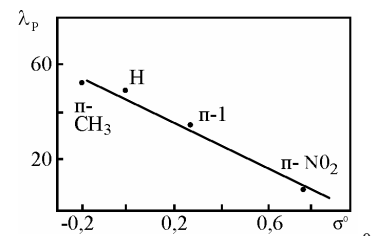


Рис. 5.21. Зависимость λ_p от σ^0

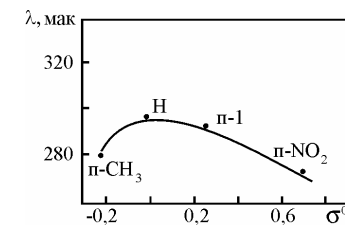


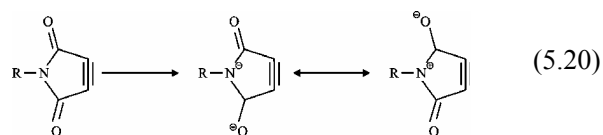
Рис. 5.22. Зависимость $\lambda_{\max}$ от σ^0

Зависимость положения максимумов поглощения малеинимидов в определенном растворителе от величины суммарного эффекта замещенного фенила σ^0 , характеризующаяся двумя ветвями (для электронодонорных и электроноакцепторных заместителей), дает возможность предположения о локализации электронного перехода в части имидного цикла молекулы (рис. 5.22).

Большая сольватохромная чувствительность дималеинимидов по сравнению с мономалеинимидами объясняется наличием двух хромофоров, расположенных под углом друг к другу, и вследствие этого более значительными величинами дипольных моментов молекул.

Что касается электронного перехода в исследованных соединениях, то таковым является, по-видимому, $n\text{-}\pi^*$ -переход, так как согласно [12, 112] такие переходы характерны для органических соединений, полосы поглощения которых смещаются в коротковолновую область при увеличении полярности растворителя. Подтверждением сказанному являются наши результаты по исследованию фенилендиаминов, проявляющих значительный отрицательный сольватохромный эффект, превышающий таковой у мономалеинимидов, и в них также отсутствует переход с переносом заряда.

В то же время наличие в малеинимидах доноров (атомы азота) и акцепторов электронов (атомы кислорода) позволяет предположить, согласно [131], следующую схему механизма с переносом заряда:



Мезомерные структуры на приведенной схеме отличаются большим перераспределением заряда, и оно локализовано в части имидного цикла молекулы, причем в состав их включена сопряженная система. Ожидаемый сольватохромный эффект не будет столь значительным, как у соединений, подобных N-феноксипиридиниевому бетаину, потому что, во-первых, невелико расстояние между центрами положительного и отрицательного заряда в мезомерных структурах и, во-вторых, что в цвитерионное состояние вносят вклад две мезомерные структуры, а не одна.

Такая важная аналитическая характеристика малеинимидов, как молярный коэффициент поглощения (ϵ), также зависит от по-

лярности растворителя. Однако для исследованных соединений строгой зависимости ϵ от полярности растворителей, как для $\lambda_{\max}$, не наблюдается. Хотя наибольшие значения ϵ характерны для растворителей с большой полярностью – спиртов и воды и для хлороформа (мономалеинимиды). Именно эти растворители следует выбирать для чувствительного определения малеинимидов.

Исключением является ФДМИ, для которого наблюдается линейная корреляция ϵ с полярностью растворителя, выраженной различными параметрами. Значения различных параметров полярности исследованных растворителей, а так же коэффициенты линейной корреляции r для зависимости $\lambda_{\max}$ и $\epsilon_{\max}$ спектров поглощения ФДМИ от них приведены в таблице 5.33.

Таблица 5.33

Коэффициенты корреляции $\lambda_{\max}$ и $\epsilon_{\max}$ ФДМИ с параметрами полярности растворителей

Растворитель	E_T^N	Z	AN	ϵ_r	f	c, Мпа	δ , Мпа ^{1/2}	β , Кл/м ²
Тоулол	0,09	—	8,2	2,38	0,23	337	18,3	0,25
Диоксан	9	—	10,8	2,21	9	402	20,5	0,72
Бромэтан	0,16	—	—	—	0,22	—	—	—
Этилацетат	4	59,4	9,3	6,02	3	347	18,6	10,38
Хлороформ	0,21	63,2	23,1	4,81	—	362	19,0	7,90
Этилформиат	0	—	—	—	0,38	—	—	—
ДМФА	0,22	68,4	16,0	36,7	5	—	24,8	41,36
Пропанол	8	76,3	33,6	1	0,35	—	—	10,80
Этанол	0,25	79,6	37,9	19,9	8	703	26,0	15,74
	9			2	—			
$r(\lambda)$	0,31	0,97	0,87	24,5	0,47	0,94	0,922	—
$r(\epsilon)$	5	8	2	5	9	3	0,974	—
	0,40	—	—	—	0,46	0,98		
	4			0,80	3	0		
	0,54			7	0,47			
	6			—	0			
	0,65							
	4				0,89			
					1			
	0,99				—			
	1							
	0,82							
	8							

Молярный коэффициент поглощения фДМИ возрастает с увеличением полярности растворителя, уравнения, описывающие эти зависимости, следующие:

$$\varepsilon = (2000 \pm 712)E_T^N + (478 \pm 260); \quad (5.21)$$

$$\varepsilon = (4,1 \pm 0,4)c + (647 \pm 24); \quad (5.22)$$

$$\varepsilon = (172 \pm 30)\delta + (2462 \pm 625). \quad (5.23)$$

Зависимости $\varepsilon_{\max}$ фДМИ от остальных параметров полярности растворителей имеют значения коэффициентов корреляции r меньше критических [132] и поэтому не могут считаться линейными.

Как видно из таблицы 5.33, наибольший коэффициент корреляции наблюдается для зависимостей $\lambda_{\max} = f(E_T^N)$ и $\varepsilon_{\max} = f(E_T^N)$, что, возможно, обусловлено тем, что параметр E_T^N хорошо коррелирует с другими параметрами полярности растворителей (табл. 5.34) и, являясь экспериментальным спектроскопическим параметром полярности растворителей, отражает не отдельные виды, а всю совокупность межмолекулярных взаимодействий в растворах [94].

Таблица 5.34

Параметры зависимостей $E_T^N = aX + b$
от параметров полярности X растворителей

Параметр	Z	AN	ε_T	f	c	δ
a	46±3	53±10	49±19	0,45±0,11	676±125	0,33±0,1
b	50±1	1±4	-2±7	0,22±0,04	240±42	3,0±0,5
r_x	0,992	0,914	0,754	0,861	0,951	0,805

Полученные результаты по сольватохромии могут быть применены для целенаправленного улучшения метрологических характеристик их спектрофотометрического определения при анализе различных объектов.

5.4. Определение мешающего влияния компонентов композитов при спектрофотометрическом определении малеинимидов

Сольватохромия малеинимидов может с успехом использоваться для их определения в сложной смеси, когда она содержит мешающие компоненты. При спектрофотометрическом определении сольватохромного соединения в присутствии мешающих веществ знание зависимостей длин волн максимумов спектров поглощения всех компонентов от полярности растворителей позволяет выбрать оптимальный растворитель для определения малеинимида. Критерием отбора растворителя служит такое значение его параметра полярности, при котором разница значений длин волн максимумов спектров поглощения определяемого малеинимида и мешающих компонентов будет максимальной.

При выборе оптимального растворителя для спектрофотометрического определения малеинимидов используется графическая зависимость $\lambda_{\max}$ от E_T^N . При этом возможны три случая:

1. Определяемый малеинимид и мешающий компонент являются соединениями с отрицательным сольватохромным эффектом, например, два мономалеинимида. Этот случай схематически представлен на рисунке 5.23 (1 – соединение с большим сольватохромным эффектом, например ФМИ; 2 – соединение с меньшим сольватохромным эффектом, например НФМИ: $\lambda_{p1} > \lambda_{p2}$).

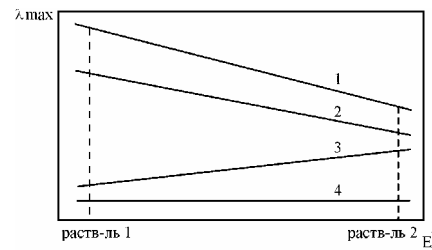


Рис. 5.23. Выбор оптимального растворителя

Из рисунка следует, что наилучшим растворителем в этом случае будет растворитель с наименьшим значением величины E_T^N , т.е. малополярный растворитель, так как при этом различие в значениях длин волн максимумов спектров поглощения будет максимальным, и следовательно, ошибка при определении, обусловленная их совместным поглощением, будет минимальной. Этот растворитель и следует выбирать при условии, что выбору не припятствуют какие-либо ограничения: низкая растворимость вещества в выбранном растворителе, его разрушение или химическая модификация.

2. Определяемый малеинимид и мешающий компонент являются соединениями с различными по знаку сольватохромными эффектами (рис. 5.23: 1 – соединение с гипсохромным эффектом, на-

пример ПТМИ; 3 – соединение с батохромным эффектом, например ПМАК). В этом случае можно выбрать либо малополярный, либо сильнополярный растворители в зависимости от возможностей лаборатории.

3. Мешающее соединение не проявляет сольватохромного эффекта (зависимость 4 на рис. 5.23). В этом случае оптимальным растворителем будет полярный растворитель с высоким значением E_T^N .

Сольватохромный эффект, проявляемый малеинимидами, позволяет подбором растворителя исключить или уменьшить мешающее влияние веществ.

Нами было исследовано мешающее влияние некоторых веществ на спектрофотометрическое определение малеинимидов в различных растворителях. Мы готовили растворы этих соединений и малеинимидов в различных растворителях, затем составляли двухкомпонентные смеси, в которых варьировалась доля мешающего вещества. Пользуясь градуировочным графиком для определяемого имида в соответствующем растворителе после фотометрирования полученных растворов, находили содержание малеинимида. Зная истинное содержание малеинимида и используя найденное значение, находили погрешность определения. За границу мешающего влияния компонента принималась погрешность, превосходящая контрольное значение в 2 раза.

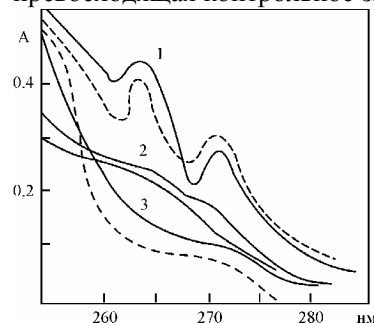


Рис. 5.24. Спектры поглощения стирола (1), МА (2) и ММА (3) в хлороформе – и диоксане

Определение мешающего влияния веществ в случае мономалеинимидов проводили в диоксане и хлороформе. Исследовалось влияние малеинового ангидрида (МА), стирола и метилметакрилата (ММА). Спектры поглощения этих веществ в исследованных растворителях приведены на рисунке 5.24. Границы мешающего влияния (процентное содержание в двухкомпонентной смеси) этих соединений на спектрофотометрическое определение мономалеинимидов приведены в таблицах 5.35.

Лучшим растворителем для спектрофотометрического определения мономалеинимидов в присутствии изученных сопут-

ствующих компонентов следует признать хлороформ. Во-первых, в этом растворителе, как и в диоксане, максимумы спектров поглощения имидов максимально смещены от границ поглощения мешающих веществ (рис. 5.25), во-вторых, хлороформ позволяет избирательно растворять мономер – малеинимид – и не затрагивать полимерную матрицу (в отличие от диоксана, ДМФА и спиртов), сведя тем самым к минимуму возникающий при анализе полимеров матричный эффект [140] и, в-третьих, молярный коэффициент поглощения малеинимидов в хлороформе один из наиболее высоких.

Таблица 5.35

Границы мешающего влияния веществ на спектрофотометрическое определение мономалеинимидов в диоксане и хлороформе

Имид	Диоксан			Хлороформ		
	МА	Стирол	ММА	МА	Стирол	ММА
ОТМИ	Не мешает	Не мешает	Не мешает	Не мешает	Не мешает	Не мешает
ПТМИ	–	–	–	–	–	–
ФМИ	85	–	–	90	–	–
НФМИ	77	50	75	80	50	80
НМИ	75	40	75	75	45	75

Аналогичные исследования были проведены для дималеинимидов. Изучалось мешающее влияние малеинового ангидрида и диаминов: м-фенилендиамина (ФДА) и 4,4'-диаминодифенилметана (ДАДФМ), используемых при получении малеинимидных связующих. В качестве растворителя был выбран этилацетат, по тем же соображениям, что и в случае мономалеинимидов. Результаты экспериментов приведены в таблице 5.36.

Таблица 5.36

Границы мешающего влияния веществ на спектрофотометрическое определение дималеинимидов в этилацетате

Имид	МА	ФДА	ДАДФМ
ФДМИ	25	25	35
ДМИДФМ	30	40	15

Как видно, мешающее влияние некоторых веществ на спектрофотометрическое определение малеинимидов при правильном

использовании их сольватохромии можно значительно уменьшить, что позволяет определять содержание мономалеинимидов в мономерных композитах и дималеинимидов в связующих и полимерах.

Были проведены анализы мономерных композиций, используемых для получения различных полимерных композиционных материалов, содержащих до 40% стирола, 20% малеинового ангидрида и 40% мономалеинимида по [133] и 40% метилметакрилата, 20% малеинового ангидрида и 40% мономалеинимида по [134]. Определения проводили в хлороформе. Результаты определения мономалеинимидов в моделях этих реальных объектов приведены в таблице 5.37.

Таблица 5.37

Результаты анализа мономерных композиций на содержание мономалеинимидов (n = 5, P = 0,95)

Имид	Взято, мкг/мл	Найдено, мкг/мл		s _r		Погрешность (отн.), %	
		1	2	1	2	1	2
ОТМИ	25,0	24,4±1,3	24,5±1,5	25,0	25,0	2,4	2,0
ПТМИ	25,0	24,6±1,5	24,8±1,3	25,0	25,0	1,6	0,8
ФМИ	25,0	24,9±1,0	24,8±1,0	25,0	25,0	0,4	0,8
НФМИ	25,0	25,2±1,2	25,1±2,5	25,0	25,0	0,8	0,4
НМИ	25,0	24,7±1,3	25,0±1,7	25,0	25,0	1,2	0,0

Примечание: 1 – композиция по [120]; 2 – композиция по [121].

Большинство известных малеинимидных связующих: ПАИС-105, 1099, 108л, 104с, 125с; ТП-76, 82; М-Ф и другие [133, 134, 141-143] содержат до 30% диамина (обычно это ДАДФМ). Как следует из таблицы 5.38, определение ДМИДФМ в этих связующих затруднительно, так как содержание диамина выходит за границы мешающего влияния. Поэтому было проведено определение исследуемых дималеинимидов в связующем ПАИС-104, где содержание диамина не превышает 15% по массе. Результаты определения мономалеинимидов в моделях этих реальных объектов приведены в таблице 5.38.

Таблица 5.38

Результаты анализа связующего ПАИС-104 на содержание дималеинимидов (n = 5; P = 0,95)

Имид	Взято, мкг/мл	Найдено, мкг/мл	s _r	Погрешность (отн.), %
ФДМИ	20,0	19,4±0,7	0,035	3,0
ДМИДФМ	10,0	9,7±0,5	0,042	3,0

При определении ДМИДФМ в смеси с другими бисмалеинимидами: м-фенилендималеинимидом (ФДМИ) и гексаметилендималеинимидом (ГМДМИ) подбором растворителя не удается исключить мешающее влияние компонентов, так как другие имиды также проявляют эффект сольватохромии. Поэтому анализировали модельные двух- и трехкомпонентные смеси ДМИДФМ : ГМДМИ (4:1); ДМИДФМ : ФДМИ (4:1) и ДМИДФМ : ФДМИ : ГМДМИ (1:1:1), используя правило аддитивности Фирордта. Определения проводили при трех длинах волн, соответствующих максимумам спектров поглощения исследованных бисмалеинимидов в этилацетате: 321 – ДМИДФМ (1), 298 – ГМДМИ (2) и 308 – ФДМИ (3) нм. Соответствующие молярные коэффициенты поглощения следующие: ДМИДФМ – $\epsilon_{298}^1=12150$, $\epsilon_{308}^1=11700$, $\epsilon_{321}^1=14600$; ГМДМИ – $\epsilon_{298}^2=9900$, $\epsilon_{308}^2=9400$, $\epsilon_{321}^2=8850$; ФДМИ – $\epsilon_{298}^3=11900$; $\epsilon_{308}^3=12400$, $\epsilon_{321}^3=9950$. Методика определения компонентов смеси следующая. Для каждой смеси составляется система линейных уравнений. Для смеси ДМИДФМ + ГМДМИ:

$$A_{321} = \epsilon_{321}^1 \cdot c^1 \cdot l + \epsilon_{321}^2 \cdot c^2 \cdot l \quad (5.24)$$

$$A_{298} = \epsilon_{298}^1 \cdot c^1 \cdot l + \epsilon_{298}^2 \cdot c^2 \cdot l \quad (5.25)$$

Для смеси ДМИДФМ + ФДМИ:

$$A_{321} = \epsilon_{321}^1 \cdot c^1 \cdot l + \epsilon_{321}^3 \cdot c^3 \cdot l \quad (5.26)$$

$$A_{308} = \epsilon_{308}^1 \cdot c^1 \cdot l + \epsilon_{308}^3 \cdot c^3 \cdot l \quad (5.27)$$

Для смеси ДМИДФМ + ФДМИ + ГМДМИ:

$$A_{321} = \epsilon_{321}^1 \cdot c^1 \cdot l + \epsilon_{321}^2 \cdot c^2 \cdot l + \epsilon_{321}^3 \cdot c^3 \cdot l \quad (5.28)$$

$$A_{298} = \epsilon_{298}^1 \cdot c^1 \cdot l + \epsilon_{298}^2 \cdot c^2 \cdot l + \epsilon_{298}^3 \cdot c^3 \cdot l \quad (5.29)$$

$$A_{308} = \varepsilon_{308}^1 \cdot c_1 + \varepsilon_{308}^2 \cdot c_2 \cdot l + \varepsilon_{308}^3 \cdot c_3 \quad (5.24)$$

Далее измеряют суммарные оптические плотности смесей при соответствующих длинах волн: A_{298} , A_{308} , A_{321} и подставляют в уравнения. После чего решают системы уравнений при $l=1$ существующими методами.

В этом случае при определении в этилацетате достоверно обнаруживаются все введенные компоненты с относительной ошибкой, не превышающей 4% (табл. 5.39, 5.40).

Таблицы 5.39

Результаты анализа двухкомпонентных смесей ($n = 5$; $P = 0,95$)

Характеристики	ДМИДФМ + ГМДМИ		ДМИДФМ + ФДМИ	
	ДМИДФМ	ГМДМИ	ДМИДФМ	ФДМИ
Введено, мкг/мл	20,0	5,0	20,0	5,0
Найдено, мкг/мл	20,6±0,8	5,5±0,9	20,3±0,5	5,6±1,0
s_r	0,03	0,04	0,02	0,04

Таблица 5.40

Результаты анализа трехкомпонентной смеси ($n = 5$; $P = 0,95$)

Характеристики	ДМИДФМ + ГМДМИ + ФДМИ		
	ДМИДФМ	ГМДМИ	ФДМИ
Введено, мкг/мл	20,0	20,0	20,0
Найдено, мкг/мл	20,4±0,7	20,3±0,4	20,5±0,8
s_r	0,03	0,02	0,03

Полученные результаты позволяют заключить, что предлагаемый способ спектрофотометрического определения малеинимидов в различных растворителях можно с успехом применять при определении этих веществ в самых различных объектах: в мономерных композициях, в воздухе рабочей зоны, в полимерных материалах и связующих. При этом определения отличаются простотой, хорошей воспроизводимостью результатов, малой величиной предела обнаружения и экспрессностью.

5.5. Анализ модельных объектов окружающей среды

Все разработанные и описанные в предыдущей и настоящей главах методы определения малеинимидов можно использовать для анализа объектов окружающей среды. Ниже приводятся результаты анализа методом прямой спектрофотометрии смесей, моделирующих состав технологических и сточных вод, а также воздуха рабочей зоны при производстве малеинимидов.

Модель технологических вод готовилась смешением веществ, входящих в состав композиций [133, 134], в соотношениях, приведенных выше. Затем полученную смесь растворяли в ДМФА, аликвотную часть этого раствора вносили в мерную колбу емкостью 500 мл и разбавляли до метки водопроводной водой. Полученный модельный раствор содержал 1,0 мкг/мл малеинимида (уровень ПДК).

Из 10,0 мл модельного раствора органические вещества экстрагировали двумя порциями хлороформа по 3,0 мл. Хлороформные экстракты объединяли, доводили объем до 10,0 мл хлороформом и растворы фометрировали при характеристической длине волны. По уравнению градуировочного графика находили содержание имида. Результаты приведены в таблице 5.41.

Таблица 5.41

Анализ модели технологических вод ($n = 5$; $P = 0,95$)

Имид	Взято, мкг/мл	Найдено, мкг/мл	s_r	Погрешность, %
ОТМИ	10,0	9,8±0,7	0,06	2,0
ПТМИ	10,0	9,7±0,5	0,04	3,0
ФМИ	10,0	10,1±0,3	0,02	1,0
НФМИ	10,0	10,0±0,2	0,02	0
НМИ	10,0	9,9±0,3	0,02	1,0

Анализ модельной смеси воздуха рабочей зоны проводили следующим образом.

Готовили в этилацетате, раствор связующего ПАИС-104 содержащий 10,0 мкг/мл дималеинимида. Аликвотную часть (1,0 мл) этого раствора наносили в центр фильтра АФА (диаметром 5,0 см), фильтр высушивали, закрепляли на стеклянной воронке с помощью резинового кольца и в течение 1,5 часов пропускали воздух лаборатории со скоростью 10–12 л/мин с помощью специально переоборудованного микрокомпрессора. Такой порядок операций моде-

лирует отбор 1 м³ воздуха, содержащего 1,0 ПДК дималеинимида (1,0 мг/м³).

Далее фильтр снимали с воронки и обрабатывали двумя порциями этилацетата по 3,0 мл. Экстракт собирали в градуированную пробирку. Содержимое пробирки разбавляли до объема 10 мл и фотометрировали при 308 и 321 нм соответственно. Содержание дималеинимидов определяли с помощью уравнения градуировочного графика. Результаты определения приведены в таблице 5.42.

Таблица 5.42
Анализ модели воздуха рабочей зоны (n = 5; P = 0,95)

Имид	Взято, мкг/мл	Найдено, мкг/мл	s _r	Погрешность, %
ФДМИ	10,0	9,2±0,08	0,04	8,0
ДМИДФМ	10,0	9,3±0,07	0,06	7,0

Результаты определения дималеинимидов имеют метрологические характеристики, близкие к определению контрольных проб малеинимидов по разработанным методикам. Следовательно, эти методы можно с успехом использовать для анализа объектов окружающей среды.

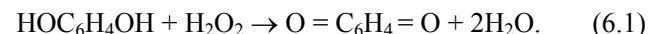
6. ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАЛЕИНИМИДОВ КИНЕТИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Для создания эффективной системы контроля биосферы привлекают современные физико-химические методы анализа, позволяющие определять токсичные вещества в биологической жидкости человека до млн⁻¹ и в воздухе млрд⁻¹ [144–146]. Как было отмечено выше, малеинимиды относятся к числу токсикантов, и поэтому необходимо анализировать их в объектах окружающей среды. Для этой цели можно использовать методики, описанные в главах 3–5. Однако при этом приходится прибегать к методам концентрирования или увеличивать количество анализируемой пробы. В последнем случае необходимо принимать во внимание, что концентрация токсиканта в момент отбора и через некоторое время может существенно отличаться (вследствие рассеивающей и самоочищающей способности природных объектов). Этого можно из-

бежать, если использовать более чувствительные методы определения малеинимидов, такие как кинетические методы анализа и люминесцентный (флуориметрический) анализ.

Методы анализа, основанные на измерении скорости реакции и использовании ее величины для определения концентрации определяемого компонента, называются кинетическими (КМА) [147–149]. КМА относятся к методам анализа без предварительного разделения. Для этого используют различие в скоростях взаимодействия компонентов смеси с каким-либо реагентом с тем, чтобы выделить из общего числа реакций только нас интересующую. В КМА применяют главным образом каталитические реакции, что позволяет определять многие элементы до 10⁻⁸ мкг [150–153].

Известно, что некоторые азотсодержащие органические соединения можно количественно определять кинетическим методом на основе их способности активировать или ингибировать каталитические свойства некоторых ионов металлов, склонных к координации с такими соединениями, например меди (II) [154–156]. Реакция, скорость которой определяется концентрацией определяемого вещества, называется индикаторной. В качестве такой реакции нами была выбрана реакция окисления гидрохинона пероксидом водорода, катализируемая ионами Cu²⁺:



Ранее эту реакцию использовали для определения различных азотсодержащих соединений [154–158]. Продуктом реакции является окрашенное соединение хинон, имеющее максимум спектра поглощения при 490 нм. По изменению концентрации хинона определяется скорость индикаторной реакции, поэтому его называют также индикаторным веществом.

Определения велись по методу тангенсов, поскольку он имеет ряд преимуществ перед остальными методами: фиксированного времени и фиксированной концентрации. Эти преимущества следующие [149].

1. Реакция подчиняется кинетике псевдонулевого порядка, поскольку концентрация реагентов меняется слабо.
2. Поскольку количества продукта очень мало (за период измерения), то обратная реакция практически не протекает и общая скорость не изменяется.

3. Можно пренебречь осложнениями за счет побочных реакций.

4. В начальный период измерений скорость более высока и измеряется более точно, чем на поздних стадиях.

5. Метод применим для реакций, константы скорости которых слишком малы, чтобы использовать равновесные методы. Главная трудность метода заключается в определении точного наклона начального участка. Эти измерения, присущие любому графическому методу, преодолеваются применением МНК с использованием персонального компьютера.

Нами исследовались дималеинимиды ГМДМИ, ФДМИ, ДМИДФМ; мономалеинимиды ФМИ и ПТМИ; амиды малеиновой кислоты ПМАК и N-паратолілмоноамид малеиновой кислоты (ТМАК). В исследованиях использовались реактивы марки «х.ч.», гидрохинон дополнительно очищался возгонкой. Исследования проводились на фотоэлектроколориметре КФК-2 при длине волны 490 нм и толщине поглощающего слоя 1 см.

Порядок выполнения исследований (общий для всех соединений) следующий. При оптимальных концентрациях реагентов гидрохинона, пероксида водорода, буферной смеси и катализатора (ионов Cu^{2+}) исследовали влияние различных концентраций малеинимидов путем получения кинетических зависимостей $A=f(\tau)$ (оптическая плотность-время, сек.). Оптимальные количества реагентов находили из аналогичных зависимостей оптической плотности от концентрации реагентов или pH. Далее определяли скорость реакции при различных концентрациях имида по тангенсу угла наклона кинетической зависимости. После чего строили градуировочный график в координатах *тангенс угла наклона – концентрация имида*, либо методом наименьших квадратов получали его уравнение.

6.1. Определение дималеинимидов

6.1.1. Определение гексаметилендималеинимиды. Оптимальными условиями выполнения кинетических измерений являются следующие. Концентрация раствора ионов меди (II) – 2 мкг/мл, гидрохинона – 2 мг/мл, 16%-й раствор пероксида водорода, боратный буферный раствор с pH=6,8.

Для выяснения возможности использования КМА для определения ГМДМИ строилась зависимость скорости реакции от концентрации имида в координатах $\text{tg}\alpha$ – мкг/мл, которая приведена на рисунке 6.1. Из рисунка видно, что для водного и диметилсульфоксидного растворов зависимости скорости реакции от концентрации ГМДМИ прямолинейны, причем первый раствор активизирует, а второй ингибирует каталитическую активность ионов меди (II) пропорционально их введенному количеству. Растворы ГМДМИ в ацетоне и диоксане также ингибируют каталитическую активность ионов меди, но линейная зависимость нарушается, что сильно ухудшает воспроизводимость определений. Поэтому мы решили, что оптимальными растворителями являются вода и вода + ДМСО. В дальнейшем исследования проводились с этими растворителями.

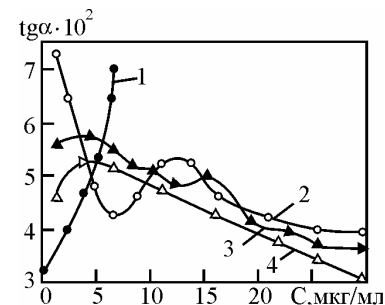


Рис. 6.1. Зависимость скорости индикаторной реакции от содержания ГМДМИ:
1 – вода; 2 – вода + диоксан,
3 – вода + ацетон,
4 – вода + ДМСО

Определение ГМДМИ проводили методом построения градуировочной зависимости. Для водного раствора ГМДМИ она строилась в координатах $\text{tg}\alpha$ – концентрация имида. Для раствора ГМДМИ в ДМСО в координатах $(\text{tg}\alpha_0/\text{tg}\alpha)$ – концентрация имида, где $\text{tg}\alpha_0$ – скорость индикаторной реакции без имида. Такая ордината взята с той целью, чтобы градуировочная зависимость имела обычный вид.

Некоторые метрологические характеристики приведены в таблице 6.1.

Таблица 6.1

Метрологические характеристики определения ГМДМИ

Раствор ГМДМИ	Оказываемый эффект	Уравнение градуировочной зависимости	Интервал определяемых концентраций, мкг/мл
Вода	Активирует	$\text{Tg}\alpha = 0,03 + 0,1x$	0,05-0,07

Вода + ДМСО	Ингибирует	$Tg\alpha/Tg\alpha = 0,9 \pm 0,07$ $r = 0,983$	0,3-3,0
-------------	------------	---	---------

В таблице 6.2 приведены результаты анализа контрольных проб ГМДМИ по методу «взято–найдено» по разработанным методикам [158, 159]. Для этого навеске ГМДМИ порядка 0,0200 г помещали в мерную колбу на 100 мл и растворяли в воде или ДМСО. Далее по методике выполнения измерений.

Таблица 6.2
Результаты определения ГМДМИ в контрольных пробах (n=10; P=0,95)

ГМДМИ	Взято, мкг/мл	Найдено, мкг/мл	s_r
Вода	0,32	$0,20 \pm 0,02$	0,05
Вода + ДМСО	0,60	$0,62 \pm 0,02$	0,07
	1,20	$1,24 \pm 0,04$	0,05

Таким образом, нами показана возможность определения ГМДМИ с помощью КМА с высокой чувствительностью и достаточной воспроизводимостью, причем определению не мешает присутствие малеинового ангидрида, что было проверено специальными опытами.

6.1.2. Определение м-фенилендималеинида. Проверочными экспериментами было установлено, что ФДМИ активирует каталитическую активность ионов меди (II) в индикаторной реакции окисления гидрохинона пероксидом водорода. Поэтому были проведены исследования по изучению оптимальных условий определения ФДМИ. Они следующие для объема 10 мл: гидрохинон –1 мл с концентрацией 2 мг/мл, 0,5 мл 16% раствора пероксида водорода, 1 мл раствора меди (II) с концентрацией 2,0 мкг/мл, фосфатный буферный раствор с pH=6,86, которым доводится объем до 10 мл.

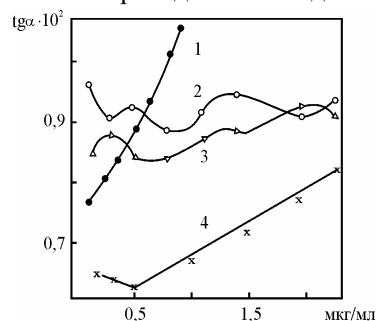


Рис. 6.2. Зависимость скорости индикаторной реакции от содержания ФДМИ в различных растворителях:

- 1 – вода; 2 – воды + ДМСО;
3 – вода + ацетон;
4 – вода + диоксан

Порядок выполнения измерений таков же, как и в случае ГМДМИ. В качестве растворителей исследовались вода, ДМСО, ацетон

и диоксан. Зависимость скорости индикаторной реакции, катализируемой ионами меди (II), от концентрации ФДМИ приведена на рисунке 6.2. Из рисунка видно, что водный и диоксанный растворы ФДМИ активируют каталитические свойства ионов меди (II) пропорционально введенному количеству имиды. Остальные растворы не влияют на каталитические свойства ионов меди. Оптимальными растворителями являются вода и диоксан + вода. С этими растворителями были проведены дальнейшие исследования.

В таблице 6.3 приведены метрологические характеристики методик определения ФДМИ в двух растворителях. В таблице 6.4 даны результаты определения контрольных проб ФДМИ. Результаты, (табл. 6.3 и 6.4) свидетельствуют о том, что ФДМИ можно определять с помощью КМА с высокой чувствительностью и хорошей воспроизводимостью.

Таблица 6.3
Метрологические характеристики определения ФДМИ

Раствор ФДМИ	Оказывает эффект	Уравнение градуировочной зависимости	Интервал определяемых концентраций, мкг/мл
Вода + Диоксан	активирует	$tg\alpha = 0,6 + 0,011c$ $r = 0,992$	0,05–2,50
В воде	активирует	$tg\alpha = 0,68 + 0,045c$ $r = 0,994$	0,01–0,80

Таблица 6.4
Результаты определения ФДМИ в контрольных пробах (n = 10, P = 0,95)

ФДМИ	Взято, мкг/мл	Найдено, мкг/мл	s_r
В воде	0,07	$0,072 \pm 0,02$	0,04
Вода + ДМСО	0,80	$0,82 \pm 0,04$	0,05
	1,20	$1,24 \pm 0,04$	0,04

Специальными опытами было установлено, что малеиновый ангидрид в количествах до 50% не мешает определению ФДМИ в обоих растворителях. М-фенилендиамин (МФДА) мешает определению ФДМИ в количествах более 20% в водном растворе и > 30% в водно-диоксановом растворе.

Разработанные методики [160] были использованы для выявления ФДМИ в полимерном материале, полученном при сополимеризации ФДМИ с диаминодифенилметаном (ДАДФМ) в мольном соотношении 1 : 0,1. Данную смесь помещали в стеклянные пробирки и нагревали при 453 К различное время. Полученный полимер извлекали из пробирки и тщательно измельчался в фарфоровой ступке. Для определения степени превращения ФДМИ определенную навеску полимерного материала помещали в мерную колбу на 25 мл и растворяли в диоксане. Дальнейшие определения ФДМИ проводились по разработанной методике. Результаты, приведенные в таблице 6.5, показывают, что предложенная методика позволяет определять ФДМИ при высоких степенях его превращения в полимерный материал. Кроме того, она может быть с успехом использована для определения ФДМИ в объектах окружающей среды, например, в воздухе рабочей зоны, на уровне 0,5 ПДК.

Таблица 6.5
Результаты определения степени превращения ФДМИ
в полимер (n = 6; P = 0,95)

Время полимеризации при 453 К, мин.	Найдено ФДМИ, мг/25 мл	Степень превращения, %
5	1,063±0,121	99,21±0,09
15	0,585±0,045	99,57±0,03
30	0,245±0,035	99,82±0,03

6.1.3. Определение 4,4'-дималеинимидадифенилметана. Оптимальные условия определения ДМИДФМ такие же, как и для ФДМИ. Они следующие для объема 10 мл. Гидрохинон – 1 мл с концентрацией 2 мг/мл, 0,5 мл 16% раствора пероксида водорода, 1 мл раствора меди (II) с концентрацией 2,0 мкг/мл, фосфатный буферный раствор с pH=6,86, которым объем доводится до 10 мл.

Порядок выполнения измерений таков же, как и в случае ГМДМИ и ФДМИ. Из-за плохой растворимости ДМИДФМ в воде в качестве растворителей использовали диоксан, ДМСО и ДМФА. Оптимальным растворителем признан ДМСО. Зависимость скорости индикаторной реакции, катализируемой ионами меди (II), от концентрации ДМИДФМ приведена на рисунке 6.3.

В таблице 6.6 даны метрологические характеристики методики определения ДМИДФМ, свидетельствующие о высокой чувствительности определений.

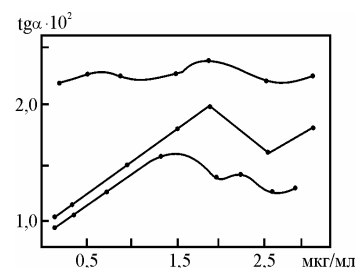


Рис. 6.3. Влияние содержания ДМИДФМ на скорость индикаторной реакции:
1 – вода + ДМФА;
2 – вода + ДМСО;
3 – вода + диоксан

В таблице 6.7 помещены результаты определения контрольных проб ДМИДФМ, показывающие хорошую воспроизводимость результатов параллельных определений. Проверено влияние исходных продукты синтеза ДМИДФМ малеинового ангидрида (МА) и 4,4'-диаминодифенилметана (ДАДФМ). Установлено, что МА не мешает определению ДМИДФМ в любых количествах, а ДФДФМ – в количествах, не превышающих 15%.

Таблица 6.6
Метрологические характеристики определения ДМИДФМ

Раствор ДМИДФМ	Оказывает эффект	Уравнение градуировочной зависимости	Интервал определяемых концентраций, мкг/мл
Вода + ДМСО	Активирует	$\text{tg} \alpha = 1,2 \pm 0,06$ $r = 0,995$	0,05–2,00

Таблица 6.7
Результаты определения ДМИДФМ
в контрольных пробах (n = 6; P = 0,95)

ДМИДФМ	Взято, мкг/мл	Найдено, мкг/мл	s_r
Вода + ДМСО	0,90	9,2±0,03	0,05
	1,50	1,49±0,09	0,04

Разработанная методика [159, 161] была использована для определения степени превращения ДМИДФМ в реакции полимери-

зации. Для этого навеску ДМИДФМ расплавляли при 433 К и выдерживали определенное время при этой температуре. Полученный полимер извлекали из фарфоровой чашки и тщательно измельчали в фарфоровой ступке. Далее навеску измельченного полимера помещали в мерную колбу на 25 мл и растворяли в ДМСО. Дальнейшие определения ДМИДФМ проводили по разработанной методике. Результаты, приведенные в таблице 6.8, показывают, что предложенная методика позволяет определять ДМИДФМ при высоких степенях его превращения в полимерный материал. Кроме того, она может быть с успехом использована для определения ДМИДФМ в объектах окружающей среды, например, в воздухе рабочей зоны, на уровне 0,5 ПДК.

Таблица 6.8
Результаты определения степени превращения ДМИДФМ

Время полимеризации 433 К, мин.	Найдено ДМИДФМ мг/25 мл	Степень превращения, %
10	6,82±0,47	99,32±0,05
20	3,40±0,54	99,66±0,03
30	1,18±0,26	99,88±0,03

6.2. Определение мономалеинимидов

6.2.1. Определение *N*-фенилмалеинимида. Оптимальные условия определения ФМИ следующие для объема 10 мл. Гидрохинон – 1 мл с концентрацией 2 мг/мл, 0,5 мл 16% раствора пероксида водорода, медь (II) – 1 мл с концентрацией 2,0 мкг/мл, фосфатный буферный раствор с рН = 6,86, которым доводили объем до 10 мл. Кинетические измерения проводили для каждой концентрации малеинимида на протяжении 3–4 мин. с отсчетами оптической плотности через 15 с.

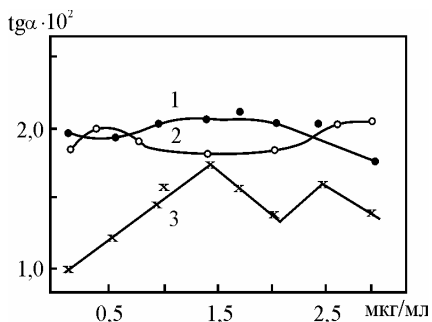


Рис. 6.4. Зависимость скорости индикаторной реакции от содержания ФМИ:
1 – вода + диоксан;
2 – вода + ДМФА;
3 – вода + ДМСО

Порядок выполнения измерений таков же, как и в случае дималеинимидов. В каче-

стве растворителей использовались диоксан, ДМСО и ДМФА. Оптимальным растворителем признан ДМСО, поскольку только для этого растворителя на зависимости скорости индикаторной реакции (система гидрохинон – CuSO_4 – H_2O_2) от концентрации ФМИ, представленной на рисунке 6.4, можно выделить прямолинейный участок. Это позволяет использовать зависимость $\text{tg}\alpha = f(c)$ для определения ФМИ.

В таблице 6.9 указаны метрологические характеристики методики определения ФМИ, свидетельствующие о высокой чувствительности определений. В таблице 6.10 – результаты определения ФМИ в контрольных пробах методом «взято–найдено».

Таблица 6.9
Метрологические характеристики определения ФМИ

Раствор ДМИДФМ	Оказываемый эффект	Уравнение гра- дуировочной зависимости	Интервал оп- ределяемых концентраций, мкг/мл
Вода + ДМСО	Активирует	$\text{tg}\alpha = 1,2 + 0,012c$ $r = 0,996$	0,05–1,50

Таблица 6.10
Определение ФМИ в контрольных пробах ($n = 3$; $P = 0,95$)

ФМИ	Взято, мкг/мл	Найдено, мкг/мл	S_r
Вода + ДМСО	0,30	0,34±0,04	0,07
	0,90	0,90±0,02	0,04

Результаты таблиц 6.9 и 6.10, показывают, что разработанная методика [161] определения ФМИ с помощью КМА является весьма чувствительной, простой и обладает хорошей воспроизводимостью, что позволяет использовать ее для анализа объектов окружающей среды. Она может быть также применена для определения степени превращения мономера ФМИ в полимер. Определению не мешает малеиновый ангидрид.

6.2.2. Определение *n*-толилмалеинимида. Исследовали растворы ПТМИ в очищенных органических растворителях – диоксане и диметилформамиде (ДМФА) и в воде.

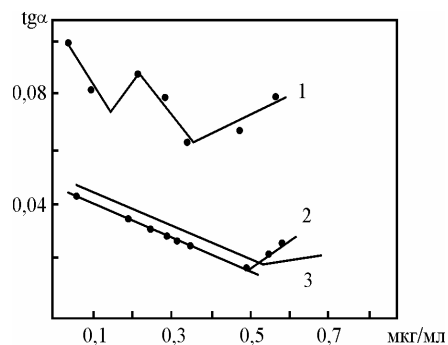


Рис. 6.5. Зависимость скорости индикаторной реакции от содержания ПТМИ: 1 – вода; 2 – вода + диоксан; 3 – вода + ДМФА

Были проведены специальные исследования для определения оптимальных условий выполнения кинетических измерений. Аналитическая процедура, одинаковая для всех растворителей, следующая. В градуированную пробирку емкостью более 10 мл вносили 1 мл раствора гидрохинона с концентрацией 2 мг/мл, 1 мл раствора сульфата меди (II) с концентрацией 0,5 мкг/мл по Cu^{2+} , 1 мл 8,0% раствора пероксида водорода и определенный

объем раствора ПТМИ. Общий объем доводили до 10 мл фосфатным буферным раствором с $\text{pH}=7,8$. Часть полученного раствора переносили в кювету и измеряли изменение оптической плотности раствора через 15 с на протяжении 3 мин протекания реакции.

Количественные определения малеинимидов проводились методом тангенсов или начальных скоростей [149]. Зависимость скорости реакции от концентрации ПТМИ приведена на рисунке 6.5, из которого видно, что ПТМИ ингибирует каталитическую активность меди (II) прямо пропорционально концентрации введенного ПТМИ, что позволяет в пределах этой пропорциональности количественно определять ПТМИ, растворенного в диоксане или ДМФА. К сожалению, водные растворы ПТМИ не позволяют проводить такие определения.

Далее по методу наименьших квадратов получали уравнение градуировочного графика в координатах $\text{tg}\alpha_0/\text{tg}\alpha$ от концентрации ПТМИ, где $\text{tg}\alpha_0$ – скорость индикаторной реакции без ПТМИ, $\text{tg}\alpha$ – скорость индикаторной реакции в присутствии ПТМИ.

Интервалы линейной зависимости для исследованного ПТМИ и соответствующее уравнение градуировочного графика приведены в таблице 6.11. Правильность разработанной методики [162] проверялась способом «взято–найдено», результаты даны в таблице 6.12.

Там же приведена воспроизводимость, которая достаточно удовлетворительна для таких высокочувствительных определений.

Таблица 6.11
Метрологические характеристики определения ПТМИ

Раствор ПТМИ	Оказываемый эффект	Уравнение градуировочной зависимости	Интервал определяемых концентраций, мкг/мл
Вода	ингибирует	–	–
Вода + диоксан	ингибирует	$y = 9,03x + 1,42$ $r = 0,9997$	0,05-0,45
Вода + ДМФА	ингибирует	$y = 11,2x + 0,852$ $r = 0,993$	0,06-0,45

Таблица 6.12
Результаты определения ПТМИ
в контрольных пробах ($n = 5$; $P = 0,95$)

Раствор ПТМИ	Взято, мкг/мл	Найдено, мкг/мл	s_r
Вода + диоксан	0,10	$0,13 \pm 0,05$	0,20
	0,30	$0,33 \pm 0,05$	0,13
Вода + ДМФА	0,10	$0,12 \pm 0,04$	0,22
	0,30	$0,32 \pm 0,06$	0,20

Нами исследовалось влияние малеинового ангидрида (одного из исходных веществ синтеза ПТМИ) на результаты его определения. Было найдено, что в диоксановых растворах присутствие до 50% малеинового ангидрида не мешает определению ПТМИ.

Результаты наших исследований показывают, что *n*-толил-малеинимид можно определять кинетическим методом анализа с высокой чувствительностью и удовлетворительной воспроизводимостью [162].

6.3. Определение моноамидов малеиновой кислоты

Моноамиды малеиновой кислоты, к числу которых относятся исследованные нами N-2-пиридилмоноамид малеиновой кислоты (ПМАК) и N-*n*-толилмоноамид малеиновой кислоты (ТМАК), являются промежуточными продуктами в процессе синтеза соответствующих малеинимидов: N-2-пиридилмалеинимида (ПМИ) и *n*-толилмалеинимида (ПТМИ), поэтому для контроля технологического процесса их получения необходимо иметь методики определения амидов. Кроме того, в процессе получения мономеров ПМИ и ПТМИ возможно попадание амидов в окружающую среду. Поэтому для контроля за загрязнением окружающей среды также необходимы чувствительные методики определения амидов. Самостоятельный интерес представляет возможность определения их с помощью КМА.

Для исследований была выбрана та же индикаторная реакция окисления гидрохинона пероксидом водорода, катализируемая ионами Cu^{2+} . Предполагалось, что моноамиды могут (по аналогии с малеинимидами) быть эффекторами каталитических свойств меди (II).

Были проведены специальные исследования для определения оптимальных условий выполнения кинетических измерений. Аналитическая процедура, одинаковая для обоих амидов, следующая. В градуированную пробирку емкостью более 10 мл вносили 1 мл раствора гидрохинона с концентрацией 2 мг/мл, 1 мл раствора сульфата меди (II) с концентрацией 0,5 мкг/мл по ионам меди, 1 мл 8,0% раствора пероксида водорода и определенный раствор ПМАК или ТМАК. Общий объем разбавлялся до 10 мл фосфатным буферным раствором до pH = 7,8. Часть полученного раствора переносили в кювету и определяли изменение оптической плотности раствора через 15 с в продолжение 3 мин. протекания реакции. Исследова-

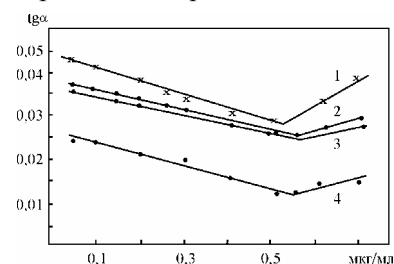


Рис. 6.6. Зависимость скорости индикаторной реакции от содержания амидов.

1 – ПМАК в воде, 2 – ТМАК в воде, 3 – ТМАК в воде + ацетон, 4 – ПМАК в воде + ацетон

лись водные и ацетоновые растворы обоих амидов.

Количественные определения амидов проводили методом тангенсов или начальных скоростей [149], которые осуществляли в следующей последовательности. Вначале получали кинетические зависимости в координатах *оптическая плотность* – *время* для различ-

ных концентраций амидов. Затем для каждой концентрации амида находили скорость реакции, пропорциональную тангенсу угла наклона кинетической зависимости. После чего получали графическую зависимость скорости реакции ($\text{tg } \alpha$) от концентрации амида (рис. 6.6), из которой следует, что оба амида ингибируют каталитические свойства меди (II), и, кроме того, на этих зависимостях можно выделить прямолинейные участки, с помощью которых можно количественно определять исследованные амиды. Для этого получали градуировочные зависимости в координатах от содержания амидов. 1-ПМАК $y = (\text{tg } \alpha_0 / \text{tg } \alpha)$ от концентрации амида, где $\text{tg } \alpha_0$ – скорость индикаторной реакции без амида, $\text{tg } \alpha$ – скорость индикаторной реакции в присутствии амида.

Интервалы линейной зависимости для исследованных амидов и соответствующие уравнения градуировочных графиков приведены в таблице 6.13. Правильность методик кинетических определений амидов проверялась способом «взято–найдено», результаты помещены в таблице 6.14. Там же приведена воспроизводимость определений, которая вполне удовлетворительна. В таблице 6.15 даны результаты исследований по влиянию исходных веществ синтеза амидов на результаты их определений. Наши исследования показывают, что оба амида (ПМАК и ТМАК) можно определять в объектах окружающей среды кинетическим методом анализа вследствие его высокой чувствительности и удовлетворительной воспроизводимости, используя их способность ингибировать каталитические свойства меди (II) в реакции окисления гидрохинона пероксидом водорода [163].

Таблица 6.13
Метрологические характеристики определения ПМАК и ТМАК

Раствор амида малеиновой кислоты	Оказываемый эффект	Уравнение градуировочной зависимости	Интервал определяемых концентраций, мкг/мл
ПМАК в воде	ингибирует	$y = 0,91c + 0,998$ $r = 0,989$	0,05-0,54
ПМАК в ацетоне	ингибирует	$y = 0,95c + 0,975$ $r = 0,994$	0,05-0,52
ТМАК в воде	ингибирует	$y = 0,29c + 1,04$ $r = 0,992$	0,06-0,54
ТМАК в ацетоне	ингибирует	$y = 1,04c + 1,7$	0,08-0,52

		$r=0,996$	
--	--	-----------	--

Таблица 6.14
Результаты определения амидов в контрольных пробах
($n = 5$; $P = 0,95$)

Амиды	Взято, мкг/мл	Найдено, мкг/мл	s_r
ПМАК в воде	0,30	$0,35 \pm 0,07$	0,020
ПМАК в ацетоне	0,40	$0,46 \pm 0,06$	0,018
ТМАК в воде	0,35	$0,30 \pm 0,07$	0,44
ТМАК в ацетоне	0,50	$0,62 \pm 0,12$	0,040

Таблица 6.15
Влияние исходных веществ на определение амидов

Амиды	Малеиновый ангидрид	2-аминопиридин	<i>n</i> -толуидин
ПМАК	не влияет	влияет	не изучалось
ТМАК	не влияет	не изучалось	влияет

КМА относятся к пятой группе методов определения малеинимидов. Наши исследования поставлены по аналогии с работой [155], в которой детально анализировалась катализируемая ионами меди (II) индикаторная реакция окисления гидрохинона пероксидом водорода в присутствии различных активаторов и ингибиторов. В качестве таких соединений изучались гетероциклические азотсодержащие соединения. Поскольку малеинимиды также относятся к таким соединениям, то можно согласиться с трактовкой авторами работы (см. [155]) механизма активирования и ингибирования каталитических свойств ионов меди (II). Активирующее действие таких соединений объясняется образованием промежуточных комплексных соединений, в состав которых входят: катализатор, окислитель, восстановитель и активатор. Необходимо отметить также активирующее и ингибирующее влияние органических растворителей [157, 158].

Ингибирующее влияние ГМБМИ, по-видимому, осуществляется по механизму неконкурентного ингибирования, т.е. ГМБМИ может взаимодействовать как с катализатором, так и с комплексным соединением катализатора с восстановителем или окислите-

лем. При этом образуется неактивное комплексное соединение. Согласно [158] активирующее свойство пропорционально увеличению электронной плотности на атоме азота. Очевидно, что ингибирующее свойство будет соответствовать минимуму электронной плотности на атоме азота. По нашим оценкам, малеинимиды-активаторы ФМИ, ФБМИ и БМИДФМ имеют одинаковую и большую электронную плотность на атомах азота, чем у ГМБМИ, так как относятся к сопряженным ароматическим соединениям. В силу этого ГМБМИ проявляет ингибирующее свойство на каталитическую активность ионов меди (II) и при этом нивелирует активирующее свойство растворителя диметилсульфоксида (ДМСО).

Аналогичные объяснения можно распространить на ингибирующие свойства амидов малеиновой кислоты, у которых нарушена цикличность структуры, что облегчает образование ими координационных соединений с ионами меди (II).

7. ФЛУОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАЛЕИНИМИДОВ

Флуориметрия как разновидность люминесцентного анализа относится к исключительно высокочувствительным методам анализа и широко применяется для определения как неорганических [164], так и органических соединений [165–169]. Поскольку для анализа загрязненности окружающей среды необходимы именно такие методы, то представляет интерес исследование возможности определения малеинимидов флуоресцентным методом.

Из исследованных нами малеинимидов собственной люминесценцией обладает лишь 4,4'-дималеинимидадифенилметан (ДМИДФМ). Поэтому в первую очередь изучался ДМИДФМ [170, 171].

7.1. Определение 4,4'-дималеинимидадифенилметана

В качестве растворителей, после предварительного исследования, были взяты: бензол, 1,4-диоксан, этилацетат, ацетон, N,N-диметилформ-амид (ДМФА), диметилсульфоксид (ДМСО), этанол и бутанол-1.

Исходные (стандартные) растворы ДМИДФМ готовили растворением точной навески вещества в соответствующем растворителе, рабочие растворы – разбавлением стандартных. Все спектры

получали и измерения проводили в кварцевых кюветах с толщиной поглощающего слоя 1 см.

Спектры возбуждения и флуоресценции ДМИДФМ получали на спектрофлуориметре, сконструированном на базе спектрофотометра «Оптон» (ФРГ), в качестве источника возбуждения использовалась ксеноновая лампа ДКсШ–1000. Возбуждающее излучение монохроматизировалось с помощью двойного монохроматора ДМР-3. Интенсивность свечения растворов измеряли на флуориметре «Квант-9».

Ранее нами было показано влияние растворителей на спектральные и аналитические характеристики определений некоторых малеинимидов [97–105]. Общая природа электронных переходов в спектрах поглощения, возбуждения и флуоресценции вещества позволяет ожидать наличие сольватохромного эффекта и для флуориметрического определения ДМИДФМ.

Спектры возбуждения и флуоресценции ДМИДФМ приведены на рисунках 7.1 и 7.2. Они представляют собой широкие, более или менее структурированные полосы с четко выраженными максимумами. В зависимости от природы растворителя спектры ДМИДФМ сдвигаются в спектральной области в широких пределах. Так, для спектров возбуждения смещение максимума происходит в интервале от 362 до 418 нм, а для спектров флуоресценции эта область простирается от 425 до 522 нм. Из рисунка 7.2 видно, что при смене растворителей происходит также и изменение колебательной структуры спектров. При сопоставлении характера изменения спектров ДМИДФМ с полярностью растворителей видно, что спектры возбуждения вещества при увеличении полярности растворителей смещаются в коротковолновую область, а спектры флуоресценции – в длинноволновую. Следовательно, для спектров возбуждения ДМИДФМ наблюдается гипсохромный эффект, а для спектров флуоресценции – bathохромный.

Для характеристики полярности растворителей мы использовали нормализованный параметр полярности растворителя $-E_T^N$ [94]. Значение E_T^N использованных растворителей и величины длин волн максимумов спектров возбуждения и флуоресценции ДМИДФМ (как экспериментальные, так и расчетные) в различных растворителях приведены в таблице 7.1.

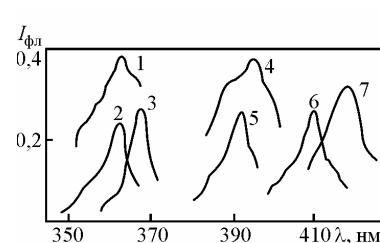


Рис. 7.1. Спектры возбуждения ДМИДФМ в различных растворителях:
1 – бутанол, 2 – этанол, 3 – диоксан, 4 – ДМСО, 5 – ацетон, 6 – ДМФА, 7 – этилацетат

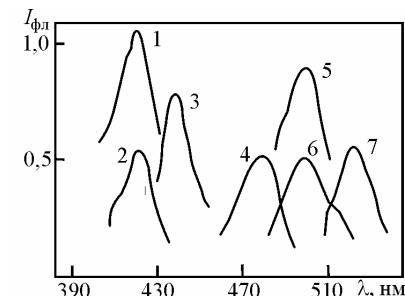


Рис. 7.2. Спектры флуоресценции ДМИДФМ в различных растворителях:
1 – этанол, 2 – бутанол, 3 – диоксан, 4 – этилацетат, 5 – ацетон, 6 – ДМСО, 7 – ДМФА

Таблица 7.1
Спектральные характеристики ДМИДФМ

Растворитель	E_T^N	Максимумы спектров, нм			
		возбуждения		флуоресценции	
		λ эксп.	λ расч.	λ эксп.	λ расч.
Бензол	0,111	363	435	413	426
Диоксан	0,164	366	428	440	441
Этилацетат	0,228	418	419	480	460
Ацетон	0,355	390	402	500	495
ДМФА	0,404	410	395	522	510
ДМСО	0,444	396	390	500	521
Этанол	0,602	362	368	422	571
Бутанол-1	0,654	362	361	425	587

Положение максимумов спектров возбуждения и флуоресценции ДМИДФМ хорошо коррелирует с параметром E_T^N многих выбранных растворителей, как это и следовало ожидать. Уравнения, описывающие положение максимумов спектров возбуждения и флуоресценции, без включения выпавших точек, имеют следующий вид:

$$\lambda_{\text{воз}} = (451 \pm 3) - (137 \pm 8) E_T^N; \quad (7.1)$$

$$\lambda_{\text{фл}} = (393 \pm 5) + (297 \pm 8) E_T^N. \quad (7.2)$$

Коэффициенты корреляции равны 0,943 и 0,940 соответственно. Графическая зависимость положения максимумов от E_T^N приведена на рисунке 7.3, из которого видно, что четкая корреляция между E_T^N и $\lambda_{\text{макс}}$ наблюдается не для всех растворителей. Так, для

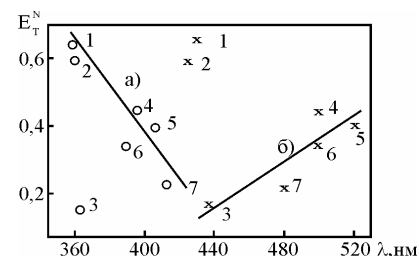


Рис. 7.3. Связь между E_T^N и $\lambda_{\text{макс}}$ спектров возбуждения (а) и флуоресценции (б) ДМИДФМ в растворителях:

1 – бутанол, 2 – этанол, 3 – диоксан, 4 – ДМСО, 5 – ДМФА, 6 – ацетон, 7 – этилацетат

типа *диполь – наведенный диполь* для молекул бензола и диоксана и одним из колебательных состояний возбужденного электронного уровня молекулы ДМИДФМ. Выпадение спиртов из приведенной зависимости можно, по-видимому, объяснить сложностью образования водородных связей с одним из колебательных конформеров основного состояния молекулы ДМИДФМ.

Гипсохромный (или «синий») сдвиг спектров возбуждения ДМИДФМ (а) объясняется более полярным основным состоянием молекулы ($\mu_g > \mu_e$), где μ_g – дипольный момент молекулы в основном состоянии, а μ_e – в возбужденном состоянии. Это обусловлено одинаковым характером распределения электронной плотности в основном состоянии молекул дималеинимидов с фенильной группой.

Батохромный сдвиг спектров флуоресценции можно объяснить в соответствии с теорией межмолекулярных взаимодействий менее полярным колебательным состоянием основного уровня (на который переходит электрон с основного колебательного уровня возбужденного состояния), чем возбужденного ($\mu_g > \mu_e$) [92].

Наличие сольватохромного эффекта, обнаруженного нами для ряда молекул малеинимидов: N-фенилмалеинимида [98], m-фенилендималеинимида [99], гексаметиленбисмалеинимида [104] и ДМИДФМ [170, 171], позволяет говорить о присутствии в молекулах этих соединений не отдельных хромофоров ($>C=O$, $O=C-C=C-C=O$, $>N-C=O$), а единого сложного малеинимидного хромофора, который и проявляет данный эффект.

В таблице 7.2 приведены некоторые метрологические характеристики методик флуориметрического определения ДМИДФМ в различных растворителях: уравнения градуировочных зависимостей, интервалы определяемых концентраций. Из этой таблицы видно, что наиболее чувствительным является определение ДМИДФМ в этилацетате. Большие концентрации этого вещества ($10^{-6} - 10^{-5}$ М) можно с успехом определять, используя в качестве растворителя этанол.

Таблица 7.2
Некоторые метрологические характеристики определения ДМИДФМ в различных растворителях

Растворитель	Интервал определяемых концентраций, мкг/мл	Уравнение градуировочной зависимости	S_T
Бензол	0,002-0,25	$I=(337\pm1)C+(8,3\pm3)$	0,986
Диоксан	0,003-0,20	$I=(422\pm2)C+(9,2\pm2)$	0,997
Этилацетат	0,003-0,10	$I=(886\pm2)C+(7,6\pm0,6)$	0,943
Ацетон	0,002-0,14	$I=(667\pm1)C+(3,4\pm0,4)$	0,995
ДМФА	0,004-0,16	$I=(584\pm3)C+(3,6\pm0,3)$	0,998
ДМСО	0,003-0,19	$I=(510\pm2)C+(3,2\pm0,2)$	0,991
Этанол	0,13-1,8	$I=(50,8\pm0,8)C+32$	0,996
Бутанол	0,1-1,3	$I=(76\pm2)C+(3,2\pm0,2)$	0,998

В таблице 7.3 приведены результаты определения ДМИДФМ в различных растворителях методом «взято–найдено». Относительная ошибка не превышает характерной для флуориметрических определений 5–7% при их высокой чувствительности.

Было выявлено влияние возможных мешающих компонентов при определении ДМИДФМ в этилацетате. За предельное значение было принято увеличение ошибки определения над значением контрольного опыта в два раза. Установлено, что определению

ДМИДФМ в этилацетате не мешают: малеиновый ангидрид – при содержании в смеси до 30%, 4,4'-дикарбоксималеинамидофенилметан – до 55%, 4,4'-диаминодифенилметан – до 10%, *м*-фениленбисмалеинимид – до 10%, гексаметиленбисмалеинимид и *N*-фенилмалеинимид определению не мешают.

Таблица 7.3

Результаты определения контрольных проб ДМИДФМ ($n = 5$; $P = 0,95$)

Растворитель	Взято, мкг/мл	Найдено, мкг/мл	S_r
Бензол	0,035	0,034±0,003	0,06
Диоксан	0,022	0,024±0,002	0,07
Этилацетат	0,020	0,020±0,007	0,04
Ацетон	0,040	0,044±0,004	0,06
ДМФА	0,053	0,055±0,055	0,04
ДМСО	0,090	0,088±0,006	0,06
Этанол	0,70	0,68±0,04	0,05
Бутанол	0,71	0,69±0,04	0,04

Ход анализа. Навеску пробы массой 10,00 мг растворяют в мерной колбе вместимостью 50 мл в любом из исследованных растворителей. Аликвотную часть (0,05 мл) вносят в градуированную пробирку и разбавляют выбранным растворителем до 10,0 мл, после чего измеряют интенсивность свечения при оптимальных для данного растворителя длинах волн возбуждения и флуоресценции (табл. 7.1). Затем, пользуясь уравнением градуировочного графика для данного растворителя (табл. 7.2), определяют концентрацию ДМИДФМ [170, 171].

Для определения низких концентраций ДМИДФМ в воздухе рабочей зоны предпочтительнее использовать этилацетат и ацетон. Для выявления в полимерных материалах с высокими степенями превращения ДМИДФМ лучше применять в качестве растворителя этанол. При технологическом контроле процесса получения ДМИДФМ можно взять любой из остальных исследованных растворителей.

Таким образом, применение различных растворителей позволяет определять ДМИДФМ в широком круге объектов с желаемой чувствительностью и точностью.

7.2. Определение *м*-фенилендималеинида

В ходе проведения исследований по изучению растворимости ФДМИ в различных растворителях было обнаружено, что диоксанный раствор его, обработанный концентрированной азотной кислотой, люминесцирует. Специальные исследования показали, что оптимальным количеством азотной кислоты для растворов ФДМИ в диоксане с концентрацией 0,01–0,10 мкг/мл является 5 мл. Максимальная интенсивность свечения достигается через сутки. Спектры возбуждения и флуоресценции, полученные на спектрофлуориметре, описанном в 7.1, приведены на рисунке 7.4), из которого следует, что оптимальной длиной волны возбуждения является $\lambda_{\text{возб}} = 416$ нм, а флуоресценции $\lambda_{\text{фл}} = 500$ нм.

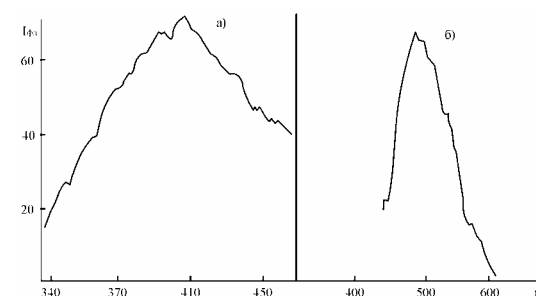


Рис. 7.4. Спектры возбуждения (а) и флуоресценции (б) ФДМИ в диоксане после обработки азотной кислотой

Для получения уравнения градуировочного графика готовили по навеске исходный стандартный раствор ФДМИ в диоксане с концентрацией 40,00 мкг/мл. Рабочие стандартные растворы получали разбавлением исходного. Для этого аликвотную часть (от 0,1 до 2,0 мл) вносили в мерную колбу объемом 25 мл, затем добавляли 5,0 мл концентрированной HNO_3 и раствор разбавляли очищенным диоксаном до метки. Спустя сутки измеряли интенсивность флуоресценции полученного раствора на флуориметре «Квант» при оптимальных длинах волн возбуждения и флуоресценции в кварцевых кюветах с $\ell = 1$ см. Уравнение градуировочного графика в интервале концентраций от 0,10 до 3,00 мкг/мл имеет вид:

$$I_{\text{фл}} = (32,2 \pm 1,2)c + (7,8 \pm 0,2). \quad (7.3)$$

Правильность методики флуориметрического определения ФДМИ проверялась по методу «взято–найдено». Результаты, приведенные в таблице 7.4, показывают удовлетворительную воспроизводимость. Относительная ошибка определения составляет порядка 5%. Определению не мешает малеиновый ангидрид. М-фенилендамин мешает определению ФДМИ в количествах свыше 10%.

Таблица 7.4

Результаты определения контрольных проб ФДМИ (n = 9; P = 0,95)

Взято, мкг/мл	Найдено, мкг/мл	S _r
0,48	0,50±0,05	0,05
1,28	1,22±0,03	0,03

В результате взаимодействия ФДМИ с HNO₃ (как было установлено нами выше) может происходить гидролиз его с образованием моно- или диамидов малеиновой кислоты, которые, возможно, способны флуоресцировать. Может также происходить нитрование ФДМИ с образованием соответствующего нитросоединения, также способного флуоресцировать. Не исключена возможность протекания обеих реакций одновременно, в результате чего образуется также флуоресцирующее соединение. Эти предположения требуют дополнительных исследований.

На разработанную методику нами получено авторское свидетельство [172]. Методика может быть использована для определения ФДМИ как в объектах окружающей среды, так и для определения высоких степеней превращения ФДМИ в полимер.

7.3. Определение N-фенилмалеинимида

В 1928 г. Дильс и Альдер открыли так называемую реакцию диенового синтеза между малеиновым ангидридом – «диенофилом» и антраценом, соединением с сопряженной двойной связью – «диеном». Они изучили и распространили ее на широкий круг веществ [173]. Эта реакция применяется для идентификации 1,3-диенов, так как образующиеся аддукты имеют характерные температуры плавления. Получение таких аддуктов используется и для количественного определения диенов. Диеновые синтезы

чрезвычайно разнообразны. Для «диенов» почти не существует ограничений. «Диенофилы» также очень многочисленны.

Основываясь на этих фактах, мы исследовали реакцию между антраценом и N-фенилмалеинимидом для количественного определения последнего. Антрацен является хорошим люминофором, т.е. обладает сильной флуоресценцией. В результате протекания этой реакции образуется нелюминесцирующий аддукт, и интенсивность свечения антрацена будет уменьшаться. Это явление носит название «тушение флуоресценции». Следовательно, можно определять ФМИ, используя его свойство тушить флуоресценцию антрацена.

Реакцию между антраценом и ФМИ можно представить следующим уравнением:

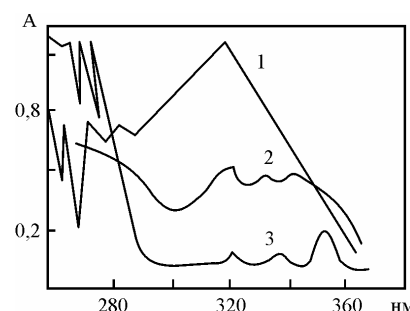
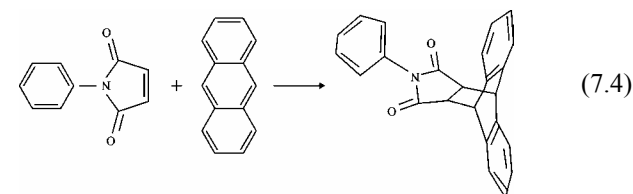


Рис. 7.4. Спектры поглощения диоксановых растворов:
1 – ФМИ; 2 – антрацена;
3 – аддукта

Эта реакция нами подробно исследовалась. В качестве растворителя был выбран 1,4-диоксан, в котором растворяются все вещества: ФМИ, антрацен и аддукт. Оптимальное время реакции – 100 мин при температуре кипения диоксана 101–101,6 °С. Аддукт выпадал из раствора при охлаждении до комнатной температуры. Образование аддукта подтверждено УФ- и ИК- спектрами. Спектр поглощения аддукта приведен на рисунке 7.4. Температура плавления аддукта оказалась равной 193 °С. Выход аддукта составил 94,7%. Тушение флуоресценции антрацена измерялось на флуориметре «Квант-9» при длине волны возбуждения 366 нм и длине волны флуоресценции 400 нм [166, 174]. Измерения интенсивности флуоре-

сценции проводили в кварцевых кюветах с толщиной слоя раствора 1 см.

Методика выполнения определения следующая. Для получения уравнения градуировочного графика для флуориметрического определения ФМИ точную навеску малеинимида (0,04325 г) помещали в мерную колбу вместимостью 250 мл и растворяли в очищенном диоксане. Стандартный раствор содержит 173 мкг/мл ($1 \cdot 10^{-3}$ М) вещества. В другой колбе растворяется точная навеска (0,04450 г) антрацена в 250 мл очищенного диоксана. Концентрация стандартного раствора реагента составляет 178 мкг/мл ($1 \cdot 10^{-3}$ М) вещества. Рабочие растворы готовили разбавлением исходного стандартного раствора ФМИ до концентрации $1 \cdot 10^{-7}$ М и антрацена до концентрации $1 \cdot 10^{-7}$ – $9 \cdot 10^{-7}$ М в мерных колбах на 50 или 100 мл. Для построения градуировочного графика в десять градуированных пробирок емкостью 25 мл помещали по 1,0 мл рабочего раствора реагента ($1 \cdot 10^{-7}$ – $9 \cdot 10^{-7}$ М диоксана и антрацена) и последовательно от 0,1 до 1,0 мл рабочего раствора малеинимида (10^{-7} М диоксана и ФМИ) и доводили до объема 5,0 мл очищенным диоксаном. Каждую пробирку закрывали корковой или фторопластовой пробкой со вставленной в нее стеклянной трубкой длиной 20–25 см, служащей воздушным холодильником, и кипятили в течение 100 мин. при температуре кипения диоксана. После чего содержимое пробирок доводили до объема 10 мл очищенным диоксаном и измеряли интенсивность флуоресценции полученных растворов, после предварительной настройки прибора на 100% свечения по $1 \cdot 10^{-7}$ М диоксановому раствору антрацена и на 0% по чистому растворителю.

Уравнение градуировочного графика для области концентраций 0,17–1,73 нг/мл имеет вид

$$I_{\text{фл}} = (56,6 \pm 1,1) - (18 \pm 1) c. \quad (7.5)$$

Коэффициент корреляции составляет 0,987.

Методика определения. Точную навеску сухого вещества (0,04325 г) помещают в мерную колбу вместимостью 250 мл и растворяют в очищенном диоксане. Получается раствор ФМИ с концентрацией 173 мкг/мл. Далее готовят две серии из 5 растворов с концентрациями ФМИ 0,34 и 1,04 нг/мл и после предварительных операций (как и в случае получения градуировочного графика) из-

меряют интенсивность флуоресценции полученных растворов при длине волны возбуждения 366 нм и длине волны флуоресценции 400 нм и находят искомую концентрацию вещества по уравнению градуировочного графика. Результаты определения контрольных проб ФМИ в диоксане приведены в таблице 7.5.

Таблица 7.5
Анализ контрольных проб ФМИ (n = 5; P = 0,95)

Взято, мкг/мл	Найдено, мкг/мл	s_r
0,34	0,31±0,07	0,09
1,04	1,02±0,02	0,06

Тушение флуоресценции антрацена тем сильнее, чем выше концентрация ФМИ в растворе. Выбранный интервал значений концентрации раствора реагента-антрацена обусловлен следующими причинами. Во-первых, при концентрациях антрацена в растворе выше $9 \cdot 10^{-7}$ М интенсивность его флуоресценции настолько высока, что настроить прибор на 100% невозможно. Во-вторых, при концентрации антрацена ниже $1 \cdot 10^{-7}$ М флуоресценция растворов близка к фону.

При циклоприсоединении ФМИ (диенофил) и антрацен (выступает в роли 1,3-диена) реагируют в мольном соотношении 1:1. Поэтому при указанном диапазоне концентраций раствора реагента линейность градуировочного графика соблюдается при изменении концентрации ФМИ на один порядок – от 0,173 до 1,73 нг/мл. При концентрациях ФМИ ниже 0,173 нг/мл с ним реагирует меньше 1% введенного антрацена, и эффективность тушения его флуоресценции незначительна. При концентрациях ФМИ выше 1,73 нг/мл весь антрацен связывается в неспособный к флуоресценции аддукт, поэтому интенсивность флуоресценции не превышает фоновых значений. Если анализируется раствор с неизвестным диапазоном содержания ФМИ, то для сокращения времени определения необходимо одновременно подвергнуть испытанию несколько проб раствора, разбавленных с кратностью 10. Полное тушение флуоресценции в отдельных пробах, исходя из сказанного выше, будет означать то, что концентрация ФМИ в них превышает 1,73 нг/мл. Первая проба, интенсивность флуоресценции которой окажется между фоновым значением и 100%, и даст искомое значение

кратности разбавления неизвестного раствора для определения в нем ФМИ.

Чувствительность метода, составляющая 0,2 нг/мл, компенсирует небольшой интервал линейности градуировочного графика. Определение ФМИ предлагаемым способом [175] на 3 порядка превышает чувствительность по сравнению с [172]. По сравнению с данными, приведенными в [172], значительно сократилось и время определения – с 24 до 2 часов. По-видимому, разработанный способ может быть применен и для определения других малеинимидов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В заключении работы приводится сводная таблица методик определения малеинимидов и амидов малеиновой кислоты различными методами молекулярной спектроскопии, разработанные нами, сопоставленных между собой. Широкий спектр методик, различающихся чувствительностью (от десятых долей нг до десятков мкг), сложностью (от многостадийных, как, например, определения в виде *аци*-форм, до одностадийных: прямая спектрофотометрия в среде органических растворителей), длительностью (от десятков часов до нескольких минут), воспроизводимостью результатов определения дает хорошие возможности для аналитической службы в анализе широкого круга различных объектов окружающей среды и производственных задач.

Свободная таблица определения малеинимидов

Соединение	Ф _{аф}	СФ _г	СФ _{сх}	КМА	Фл
НФМИ	0,5-30	0,5-10 0,5-30	5; 0,3-40	–	–
ОТМИ	0,5-50	1,0-100 0,5-100	5; 1,2-128	–	–
ПТМИ	0,9-50	1,0-100 0,6-80	5; 1,6-160	2; 0,05-0,45	–
ФМИ	0,9-60	1,0-100 0,3-100	6; 0,2-80	0,05-1,5	0,17-1,8
НМИ	0,6-30	1,0-100	5; 0,5-20	–	–
ИФМИ	–	0,4-80	5; 0,5-100	–	–
ПМИ	–	1,0-70	5; 0,6-100	–	–
ФДМИ	2,5-100	–	9; 0,6-110	2; 0,01-2,5	0,1-0,3
ДМИДФМ	1,5-90	0,2-10	6; 0,2-80	0,05-2,0	8; 0,002-0,25
ГМДМИ	–	0,2-9	6; 1,0-220	2; 0,05-3,0	–
ПМАК	–	–	6; 0,01-80	2; 0,05-0,54	–
ТМАК	–	–	–	2; 0,05-0,54	–
ДКМАДФМ	–	–	6; 0,1-100	–	–

Примечание: Ф_{аф} – фотометрическое определение в виде аци-форм; СФ_г – спектрофотометрическое определение в виде гидролизатов; СФ_{сх} – спектрофотометрическое определение на основе сольватохромии; КМА – кинетические методы анализа; Фл – флуориметрическое определение; В колонке СФ_г первая строка – гидролиз в 0,1 М

растворе HCl; вторая строка относится к гидролизу соединения в конц. CH₃COOH.

Концентрация для флуориметрического определения ФМИ приведена в нг/мл. Первая цифра указывает число методик, разработанных нами данным методом, далее указывается интервал определяемых концентраций в мкг/мл, в котором соблюдается закон Бугера-Ламберта-Бэра.

Библиографический список

1. Михайлин Ю. А., Мийченко И. П. Малеинимидные связующие // Пластмассы. 1992. №5. С. 56–64.
2. Энциклопедия полимеров. Т. 1 / Под ред. В.А. Каргина. М., 1972. 1224 с.
3. Панкратов В. А. Перспективные связующие для высокопрочных теплостойких полимерных композитов // ЖВХО. 1989. Т. 34. №5. С. 459.
4. Yamazaki Hajime, Wakamatsu Hiroaki, Takahashi Toshinoda, Adachi Naoya. Adhesive of Epoxy Resin, CTBN and Maleimide // Patent USA 5292812. Оpubл. 8.05.1994 г.
5. Сюньити Дон, Ясуюки Такаянами. Способ получения N-замещенных малеинимидов: Патент Японии 61–85359. Оpubл. 30.04.1986 г.
6. Chorev M. Tiol-reactive Maleimide-based Radiolabeling Reagents. Pat. USA 5242680. Оpubл. 7.09.1993 г.
7. Elias, Vohwinkel D.N. Neue Polymere Werkstoffe fur die industrielle Anwendung // Munchen, Wien: Carl Hanser Verlag. 1983. 2 Folge. S. 257.
8. KreB Hans-Jurgen, Schoeps Jochen, Quiring Bernd. Thermoplastische Formmassen // Patent FDR 3521408. Оpubл. 18.12.1986 г.
9. Смирнова Т.И., Косарева Т.А. Способ определения 4,4'-бисмалеинимидадифенилметана // Применение современных методов аналитической химии на предприятиях Кузбасса: Тезисы докладов научно-практ. совещания. Кемерово, 1987. С. 72.
10. Справочник по физико-химическим методам исследования объектов окружающей среды / Под ред. Г.И. Арановича. Л., 1979.
11. Werner G. Entwicklungstendenzen der quantitativen Analytik. // Mitteilungsbl. Chem. Ges. DDR, 1980. B. 27. №11. S. 225–230.
12. Мальцев А.А. Молекулярная спектроскопия. М., 1980.

13. Бабко А.К., Пилипенко А.Т. Фотометрический анализ. Общие сведения и аппаратура. М., 1968. 388 с.

14. Коренман И.М. Фотометрический анализ. Методы определения органических соединений. М., 1975. 360 с.

15. Сендел Е. Колориметрические методы определения следов металлов. М., 1964. 764 с.

16. Пешкова В.М., Громова М.И. Абсорбционная спектроскопия в аналитической химии. М., 1976. 280 с.

17. Булатов М.И., Калинин И.П. Практическое руководство по фотоколориметрическим и спектрофотометрическим методам анализа. М., 1976. 376 с.

18. Бернштейн И.Я., Каминский Ю.Л. Спектрофотометрический анализ в органической химии. Л., 1975. 232 с.

19. Штерн Э., Тиммонс К. Электронная абсорбционная спектроскопия в органической химии. М., 1974. 295 с.

20. Сиггиа С., Ханна Дж.Г. Количественный анализ по функциональным группам. М., 1983. 672 с.

21. Химический энциклопедический словарь. М., 1983. 792 с.

22. Cundiff R.N., Markunas P.C. Tetrabutylammonium Hydroxide as Titrant for Acids in Nonaqueous Solutions // Anal. Chem. 1956. V. 58. №5. P. 792–797.

23. Fritz J.S., Yamamura S.S. Differentiating Titration of Acids Mixtures in Acetone // Anal. Chem. 1957. V. 29. №7. P. 1079–1084.

24. Malmstadt H.V., Vassallo D.A. Automatic Derivative Potentiometric and Spectrophotometric Titrations of Organic Acids // Anal. Chem. 1959. V. 31. №5. P. 862–865.

25. Fritz J.S. Titration of Enols and Imides in Nonaqueous Solvents. // Anal. Chem. 1952. V. 24. №4. P. 674–676.

26. Maurmeyer M.K., Margosis M., Ma T.S. Microtitration of Weak Organic Acids in Nonaqueous Solvents // Mikrochim. Acta, 1959. №2. P. 177–191.

27. Caslini F., Nahum L.Z. Conductometric Titration of Very Weak Acids // Anal. Chem. 1959. V. 31. №6. P. 989–992.

28. Jamieson G.R. The High-Frequency conductometric Titration of Weak Acids // Appl. Chem. 1959. V. 9. Pt. 4. P. 209–212.

29. Unger P. The Determination of Cyclopentadiene and Maleic Anhydride // Analyst. 1955. V. 80. №956. P. 820–824.

30. O' Reilly J. Bromination of Nucleotides: Colorimetric Determination of Cytosine, Thymine, and Uracil Compounds // *Anal. Chem.* 1975. V. 47. №7. P. 1077–1081.

31. Hassib S.T. Qualitative and quantitative Analysis of Uracil anticancer Drugs // *Talanta*. 1981. V.28. №9. P. 685–687.

32. Аналитическая химия полимеров / Под ред. Г. Клайна. Т. 1. М., 1968. 592 с.

33. Веверис А.Я., Спинце Б.А. Потенциометрическое дифференциальное титрование компонентов нуклеиновых кислот и их производных // *Изв. АН Латв. ССР. Сер. хим.* 1984. №6. С. 697–702.

34. Батлаев К.Е., Могнонов Д.М., Изыев А.А. и др. Способ количественного определения имидов или ангидридов многоосновных карбоновых кислот // *А.с. СССР №1168851*. Оpubл. 21.03.84.

35. Обтемперанская С.И., Шахид Р., Кашин А.Н. и др. Потенциометрический метод определения некоторых имидов и замещенных урацилов с использованием ионоселективных электродов // *Журнал аналитической химии*. 1988. Т. 43. №8. С. 1515–1517.

36. Диденко Р.С., Нешель Е.П. Определение основного вещества в производстве малеинимидов // *Методы анализа хим. реактивов и препаратов*. Вып. 15. М., 1968. С. 160.

37. Литвиненко Л.М., Греков А.П. Микрометод определения первичных ароматических аминов потенциометрическим титрованием при помощи нитрита натрия // *Журнал аналитической химии*. 1955. Т. 10. №3. С. 164–168.

38. Баскалов Ю.А., Мельников Н.Н. Метод количественного определения эфиров фенилкарбаминовой кислоты // *Журнал аналитической химии*. 1953. Т. 8. Вып.2. С. 119–121.

39. Туровская Р.В., Локтюшкина М.Б. Количественный анализ малеинимидов щелочным гидролизом // *Методы анализа и контроля качества продукции*. Вып. 10. М., 1983. С. 42–43.

40. Huhn H., Jenckel F. Über die titrimetrische Bestimmung von Maleinsäure und Maleinsäureanhydrid nebeneinander // *Fresenius Z. anal. Chem.* 1958. V. 163. Bd. 6. S. 427–429.

41. Siggia S., Floramo N.A. Determination of Free Maleic and Phthalic Acids in Their Anhydrides // *Anal. Chem.* 1953. V. 25. №5. P. 797–798.

42. Treadwell W.D., Wettstein E. Über die Komplexbildung des Ferriions mit Carbonensäuren // *Helv. Chim. Acta*, 1935. V. 18. Fas I. №4. P. 200–210.

43. Treadwell W.D., Wettstein E. Titration organischer Säuren mit Ferrichlorid // *Helv. Chim. Acta*, 1935. V. 18. Fas I. №4. P. 981–986.

44. Губен-Вейль. Методы органической химии. Методы анализа / Пер. с нем. Е. Мюллера Т. 2. М., 1963. 1032 с.

45. Исаев Р.Н., Иорх С.Б. Сопоставление методик фотометрического определения содержания дибутилфталата // *Пласт. массы*. 1993. №6. С. 60–61.

46. Локтюшкина М.Б., Туровская Р.В. Способ определения дималеимидов. А. с. №1506336 СССР. БИ 1989. №33. С. 206.

47. Пилипенко А.Т., Зульфигаров О.С. Гидроксамовые кислоты. М., 1989. 312 с.

48. Коренман И.М. Фотометрический анализ. Методы определения органических соединений. М., 1975. 260 с.

49. Инструментальные методы анализа функциональных групп органических соединений / Под ред. С. Сиггиа. М., 1974. 464 с.

50. Bartos J. Colorimetric Determination of Organic Compounds by formation of Hydroxamic Acids // *Talanta*. 1980. V. 27. №7. P. 583–590.

51. Bergman F. Colorimetric Determination of Amides as Hydroxamic Acids // *Anal. Chem.* 1952. V. 24. №8. P. 1367–1369.

52. Maguire J.H. and Dudley K.H. Colorimetric Hydroxylamine-Iron (III) Methods for Studies of the Enzymatic Hydrolyses of Cyclic Imides and of Amic Acids // *Anal. Chem.* 1977. V. 49. №2. P. 292–296.

53. Feigl F. Über die Verwendung von Tupfelreaktionen zum Nachweis Organischer Verbindungen (II) // *Mikrochemie*, 1934. Bd. 15. №9. S. 9–20.

54. Forist A.A., Theal S. Spectrophotometric Determination of Cycloheximide // *Anal. Chem.* 1959. V. 31. №6. P. 1042–1044

55. Истомина К.Е., Ионова Л.А. Определение малых количеств капролактама в водных растворах // *Заводская лаборатория*. 1961. Т. 27. №8. С. 160–162.

56. Goddu R. F., Le Blanc N.F., Wright C.M.. Spectrophotometric Determination of Esters and Anhydrides by Hydroxamic Acids Reaction // *Anal. Chem.* 1955. V. 27. №8. P. 1251–1255.

57. Lund H. On the electrochemical reduction of *N*-phenylmaleimide and related compounds // *J. Electroanal. Chem.* 1986. V. 202. №1–2. P. 299–302.

58. Hubert J.C., Wijnberg B.P., Speckamp W.N. Na[BH₄] Reduction of Cyclic Imides // *Tetrahedron*, 1975. V. 31. №11/12. P. 1437–1441.

59. Fahmy H.M., Nashed B., Khalifa F.A., Abdel Moneim A. The Electrochemical reduction of some fused ring systems // *Electroanal. Chem.*, 1985. V. 184. P. 147–160.

60. Cohen E. S. Polarographic methods for determination microconcentrations of phthalic anhydride, maleic anhydride and furfural in the air // *Heyrovsky Centennial. Congr. Polarogr. organ. jointly 41st Meet. Int. Soc. Electrochem, Prague, Proc. 1. Aug. 20–25, 1990.* P. 23.

61. Турьян Е. Г. Новый метод электроанализа // *Заводская лаборатория.* 1955. Т. 21. №1. С. 17–20.

62. Ишков А.В. Разработка способов определения N-фенилзамещенных малеинимидов для анализа объектов окружающей среды: Дис... канд. хим. наук. Барнаул, 1999. 157 с.

63. Вредные вещества в промышленности. Ч 1. Л., 1963. С. 418.

64. Вредные вещества в промышленности. Новые данные 1974–1984 гг.: Справочник / Сост. А.Л. Бандман и др. Л., 1985. 461 с.

65. Физер Л., Физер М. Реагенты для органического синтеза. Т. 5. М., 1971. 720 с.

66. Словарь органических соединений. Т. 2. М., 1949. 891 с.

67. Казицина А.А., Куплецкая Н.Б. Применение УФ-, ИК-, ЯМР- и масс-спектропии в органической химии. М., 1979. 236 с.

68. Сильверстейн Р., Басслер Г., Моррил Т. Спектрометрическая идентификация органических соединений. М., 1977. 590 с.

69. Синтез органических препаратов / Пер. с англ. А.Ф. Платэ. М., 1964. 196 с.

70. Елин И.О., Артюшина А.А. и др. Способ получения дикарбоновых кислот // Авт. свид. 390078 СССР. БИ 1973. №30. С. 167.

71. Химический энциклопедический словарь. М., 1983. 792 с.

72. Гордон А.Дж., Форд Р. Спутник химика. М., 1976. 541 с.

73. Органикум / Пер. с нем. К.Б. Заборенко Т. 2. М., 1992. 472 с.

74. Исаев Р.Н., Ишков А.В., Жигулина И.Т. Фотометрическое определение N-*n*-нитрофенилмалеинимида // *Журнал аналитической химии.* 2000. Т. 55. № 5. С. 483–485.

75. Дюерфель К. Статистика в аналитической химии. М., 1969. 248 с.

76. Чарыков А.К. Математическая обработка результатов химического анализа. Л., 1984. 168 с.

77. Обработка результатов анализа. Методические указания / Сост. Р.Н. Исаев. Барнаул, 1984. 24 с.

78. Sawicki E., Miller R.R. Detecton of Pyrene, Benzo[a]pyrene, and Other Polynuclear Hydrocarbons // *Anal. Chem.* 1958. V. 30. №1. P. 109–110.

79. Моррисон Р., Бойд Р. Органическая химия. М., 1974. 1132 с.

80. Марич Ю.В. Определение динила в атмосферном воздухе // *Гигиена и санитария.* 1973. №12. С. 103–105.

81. Карпер П. Курс органической химии. Л., 1960. 1216 с.

82. Темникова Т.И. Курс теоретических основ органической химии. Л., 1962. 948 с.

83. Исаев Р.Н., Ишков А.В., Жигулина И.Т. Определение малеинимидов в виде солей *аци*-формы // Патент РФ №2156454. БИ 2000. №26. 7 с.

84. Исаев Р.Н., Ишков А.В., Жигулина И.Т. Фотометрическое определение N-фенилзамещенных мономалеинимидов в виде *аци*-формы их нитросоединений // *Журнал аналитической химии.* 2001. Т. 56.

85. Исаев Р.Н., Ишков А.В., Жигулина И.Т., Щечков Г.Т. Определение ФМИ в виде соли *аци*-формы. Патент РФ. положительное решение. № 99106189/28 от 15.11.00.

86. Исаев Р.Н., Ишков А.В. Способ количественного определения дималеинимидов. Патент РФ. №2163371. БИ 2000 №5. 6 с.

87. Практикум по органической химии. Синтез и идентификация органических веществ / Под ред. О.Ф. Гинзбурга и А.А. Петрова. М., 1989. 318 с.

88. Исаев Р.Н., Ишков А.В. Количественное определение малеинимидов. Патент РФ №2106616. БИ 1998. №7. С. 293.

89. Исаев Р.Н., Ишков А.В. Спектрофотометрическое определение малеинимидов в виде малеинамидокислот // *Журнал аналитической химии.* 1999. Т. 54. №4. С. 387–390.

90. West W., Geddea A. L. The effects of solvents and of solid substances on the visible molecular absorption spectrum of cyanine dyes // *Phys. Chem.* 1964. V. 68. №4. P. 837–847

91. Лифшиц Э.Б. К вопросу о сольватохромии цианиновых красителей // *Доклады ДАН СССР.* 1968. Т. 179. №3. С. 596–599.

92. Бахшиев Н.Г. Спектроскопия межмолекулярных взаимодействий. Л., 1972. 263 с.

93. Сольватохромия: Проблемы и методы / Под ред. Н.Г. Бахшиева Л., 1989. 320 с.

94. Райхардт К. Растворители и эффекты среды в органической химии. М., 1991. 763 с.

95. Луцкий А.Е., Бочарова В. В., Креславский М. Р. Влияние растворителей на электронные спектры замещенных бензола // Журнал общей химии. 1975. Т. 45. Вып. 10. С. 2276–2280.

96. Деревянко Н.А., Дядюша Г.Г., Ищенко А.В., Толмачев А.И. Влияние природы растворителя на положение, интенсивность и форму полос поглощения полиметиновых красителей // Журнал теоретической и экспериментальной химии. 1983. Т. 19. №2. С. 169–178.

97. Исаев Р.Н., Капелькина Е.Н. Спектрофотометрическое определение *N*-фенилмалеинимида // Заводская лаборатория. 1992. Т. 58. №12. С. 22–23.

98. Исаев Р.Н., Жуковский А.В. Спектрофотометрическое определение *N*-фенилмалеинимида в различных средах // Журнал аналитической химии. 1995. Т. 50. №11. С. 1146–1149.

99. Исаев Р.Н., Ишков А.В. Влияние природы растворителей на спектрофотометрическое определение *m*-фениленбисмалеинимида // Заводская лаборатория. Диагн. материал. 1996. Т. 62. №5. С. 10–13.

100. Исаев Р.Н., Ишков А.В. Влияние природы растворителей на спектрофотометрическое определение *n*-нитрофенилмалеинимида и *n*-йодфенилмалеинимида // Пласт. массы. 1996. №5. С. 10–13.

101. Исаев Р.Н., Ишков А.В. Спектрофотометрическое определение толил-малеинимидов // Заводская лаборатория. 1997. Т. 63. №1. С. 13–15

102. Исаев Р.Н., Ишков А.В. Спектрофотометрическое определение нафтил-малеинимида и пиридилмалеинимида // Гигиена и санитария. 1997. №2. С. 61–62.

103. Исаев Р.Н., Ишков А.В., Щечков Г.Т. Спектрофотометрическое определение *N*-1-нафтилмалеинимида // Пласт. массы. 1997. №6. С. 8–10.

104. Исаев Р.Н., Козырева Т.В. Спектрофотометрическое определение гексаметиленбисмалеинимида с использованием различных растворителей // Известия вузов. Серия «Химия и хим. техн.» 1998. Т. 41. №1. С. 18–20.

105. Исаев Р.Н., Фарафонова Т.И., Ишков А.В. Спектрофотометрическое определение 4,4'-бисмалеинидадифенил-

метана в различных органических растворителях // Заводская лаборатория. Диагн. материал. 1998. Т. 64. №11. С. 6–9.

106. Исаев Р.Н., Дмитриев В.А. Спектрофотометрическое определение 4,4'-дикарбоксималеинамидодифенилметана // Заводская лаборатория. Диагн. материал. 1996. Т. 11. №9. С. 9–12.

107. Исаев Р.Н., Мерзлякова Е.П. Спектрофотометрическое и фотометрическое определение *m*-фенилендиамина // Пласт. массы. 1997. №. С. 10–12.

108. Исаев Р.Н., Мерзлякова Е.П. Спектрофотометрическое определение 1,2-фенилендиамина в различных растворителях // Завод. лаборат. Диагн. материал. 1999. Т. 65. №1. С. 16–18.

109. Исаев Р.Н., Мерзлякова Е.П. Спектрофотометрическое и фотометрическое определение 1,4-фенилендиамина // Гигиена и санитария. 1999. №4. С. 64–67.

110. Исаев Р.Н., Ишков А.В., Лобанова Т.В. Использование сольватохромии при спектрофотометрическом определении *N*-2-пиридилмалеинамидокислоты // Журнал аналитической химии. 1999. Т. 54. №6. С. 608–612.

111. Dutkiewicz M. Classification of Organic Solvents based on Correlation between Dielectric β Parameter and Empirical Solvent Polarity Parameter E_T^N // Chem. Soc. Farad. Trans. 1990. V. 86. №12. P. 2237–2241.

112. Сайдов Г.В., Свердлова О.В. Практическое руководство по абсорбционной молекулярной спектроскопии. Л., 1980. 135 с.

114. Технология пластических масс / Под ред. В.В. Коршака. М., 1985. 359 с.

115. Исаев Р.Н., Лобанова Т.В., Ишков А.В. Количественное определение 2-пиридилмалеинамидокислоты // Патент РФ №2141646. БИ. 1999. №32. С. 251.

116. Тагер А.А. Физико-химия полимеров. М., 1968. 536 с.

117. Исаев Р.Н., Федорищева А.В. Спектрофотометрическое определение дибутилфталата // Известия вузов. Серия «Химия и хим.технол.» 1997. Т. 40. №1. С. 21–25.

118. Грязнова М.В., Данилов В.В. Некоторые вопросы сольватохромии примесных нематохиральных систем // Оптика и спектроскопия. 1996. Т. 80. №5. С.766–768.

119. Данилов В.В., Дядюша Г.Г., Рыков А.А. Сольватохромия кетоцианинов и образование водородных связей с карбонильной группой // Журнал физической химии. 1984. Т. 58. №4. С. 919–924.

120. Минкин В.И., Симкин Б.Я., Миняев Р.М. Теория строения молекул (Электронные оболочки). М., 1979. 407 с.

121. Кругляк Ю.А., Дядюша Г.Г., Куприевич В.А. и др. Методы расчета электронной структуры и спектров молекул. Киев, 1969. 307 с.

122. Веселова Т.В., Викторова Е. Н., Клочков В. П. Спектральные и люминесцентные свойства фталимидов в парах и растворах // Оптика и спектроскопия. 1995. Т. 79. №1. С. 60–76.

123. Ishenko A. A., Svidro V. A., Derevyanko N. A. Solvatofluorochromy of cationic cyanine dyes // Dyes and Pigment, 1989. V. 10. №2. P. 85–96.

124. Buncel E., Rajagopal S. Solvatochromic Studies of Novel azo Merocyanine Dyes. The π^* azo Scale of Solvent Polarity // Org. Chem, 1989. V. 54. №4. P. 798–809.

125. Langhals H. The Polarity of Solutions of Electrolytes // Tetrahedron. 1987. V. 43. №8. P. 1771–1774.

126. Szerewicz E., Degorski A. Application of linear solvation Energy relationship in studies on electron donor-acceptor Complexes // Pol. Chem. 1987. V. 61. №1–3. P. 197–206.

127. Reichardt C., Harbusch-Gornert E. Erweiterung, Korrektur und Neudefinition der E_T -Lösungsmittelpolaritätsskala mit Hilfe eines lipophilen penta-*tert*-butylsubstituierten Pyridinium-*N*-phenolat-Betainfarbstoffes // Liebigs Ann. Chem. 1983. Heft 5. S. 721–743.

128. Johnson B.P., Gabrielson B., Matulenko M., Dorsey J.G., Reichardt C. Solvatochromic solvent polarity measurements in analytical chemistry: synthesis and applications of E_T (30) // Anal. Letters. 1986. V. 19. P. 939–962.

129. Reichardt C., Eschner M., Schafer G. Über pyridinium-1*N*-phenolat-Betaine und ihre Verwendung zur Charakterisierung der Polarität von Lösungsmitteln, XIII Erweiterung der empirischen Polaritätsskala E_T (30) um 44 organische Lösungsmittel // Liebigs Ann. Chem, 1990. Heft 1. S. 57–61.

130. Пальм В.А. Основы количественной теории органических реакций. Л., 1977. 121 с.

131. Фрейманис Я.Ф. Органические соединения с внутримолекулярным переносом заряда. Рига, 1985. 191 с.

132. Рузинов Л.П. Регрессионный анализ и статистическое планирование экспериментов. М., 1966. 127 с.

133. Dean Barry D. Thermoplastic interpolymers of methyl metacrylate, *N*-substituted maleimides, and alkyl acrylates // Patent 4826937 USA. Publ. 02.05.89.

134. Накадзава Кадзуми, Симосато Ясуюки, Хасигути Юити, Ямамото Тошохару. Способ получения малеимидных сополимеров. Заявка 62–68805 Япония. Оpubл. 28.03.87.

135. Хоменкова К.К., Легкова Г.И. Новые полимерные материалы. Киев, 1980. 161 с.

136. Михайлин Ю.А. Термоустойчивость пластиков конструкционного назначения. М., 1980. 190 с.

137. Тюкаев В.Н., Ерж Б.В., Юнников В. В., Михина О. В. и др. Полимерные композиционные материалы на основе полиимидного связующего ТП-80 // Пласт. массы. 1990. №12. С. 18–20.

138. Юинг Г. Инструментальные методы анализа. М., 1989. 808 с.

139. Кисилев Б.А., Степина И. А., Давыдова И. Ф. и др. Полиаминимидное связующее и стеклопластик на его основе // Пласт. массы. 1979. №4. С. 18–19.

140. Аналитическая химия полимеров / Под ред. Г. Клайна. М., 1968. Т. 1. 592 с.

141. Левшанов В.С., Калинин В. Е., Кишиенко С. В. и др. Влияние наполнителей на свойства полибисмалеинимидамина // Пласт. массы. 1981. №7. С. 18–19.

142. Кисилев Б.А., Степина И. А., Давыдова И. Ф. и др. Полиаминимидное связующее и стеклопластик на его основе // Пласт. массы. 1979. №4. С. 18–19.

143. Суслов А.П., Прокошкина В. А., Коновалова Т. А. и др. Стеклопластик на основе полиимида // Пласт. массы. 1981. №4. С. 12–13.

144. Holder A.T. Specialist analytical thechniquest in toxicology and ecotoxicology // Chem. Brit. 1989. V. 25. №7. P. 727.

145. Merian E. Analytische Chemie in Umweltschutz: dekoppelte analytische Verfahren in den neunzger Jahren Bericht Über das 5 Hewlett-Packard-Forum. // Swiss. Biotech. 1990. B. 8. №3 S. 21–23.

146. Яцимирский К.Б. Кинетические методы анализа. М., 1967. 200 с.

147. Марк Г., Рехниц Г. Кинетика в аналитической химии. М., 1979. 340 с.

148. Перес-Бендито Д., Сильва М. Кинетические методы в аналитической химии. М., 1992. 232 с.
149. Долманова И.Ф. Кинетические методы в аналитической химии // Химия нашими глазами. М., 1981. С. 115–130.
150. Pardue H.L. Kinetic aspects of analytical chemistry // *Anal. chim. acta*. 1989. V. 216. №1–2. P. 69–107.
151. Perez-Bendito D., Silva M. Recent advances in kinetometrics // *Trends Anal. Chem.* 1996. V. 15. №6. P. 232–240.
152. Долманова И.Ф. Каталитические методы химического анализа. // *Журн. прикл. спектроск.* 1998. Т. 65. Т 4. С. 36–40.
153. Долманова И.Ф., Пешкова В.М. Использование редокс-процессов, катализируемых переходными элементами первой в кинетических методах определения органических веществ и непреходных элементов // *Вестник МГУ. Серия «Химия»*. 1977. Т. 18. №5. С. 599.
154. Долманова И.Ф., Золотова Г.А., Попова И.М., Смирнова Е.Б. Определение микроколичеств азотсодержащих лекарственных препаратов кинетическим методом // *Журнал аналитической химии*. 1980. Т. 35. №7. С. 1372–1377.
155. Mottola H.A., Perez-Bendito D. Kinetic determination and some kinetic aspects of analytical chemistry // *Anal. Chem.* 1996.
156. Долманова И.Ф., Мельникова О.И., Шеховцова Т.Н. Кинетический метод определения меди (II) по реакции окисления гидрохинона перекисью водорода в водно-органических средах // *Журнал аналитической химии*. 1978. Т. 33. №6. С. 2096–2101.
157. Долманова И.Ф., Мельникова О.И., Цизин Г.И., Шеховцова Т.Н. Влияние некоторых органических растворителей на каталитическую активность меди в реакции окисления гидрохинона перекисью водорода в присутствии различных активаторов. Кинетический метод определения меди // *Журнал аналитической химии*. 1980. Т. 35. № 4. С. 728–733.
158. Исаев Р.Н., Коровина В. П. Определение содержания гексаметилен-бисмалеинимида // *Пласт. массы*. 1991. №7. С. 50–53.
159. Исаев Р.Н. Определение малеинимидов кинетическим методом // *Заводская лаборатория. Диагн. материал*. 1996. Т.62. №11. С. 5–7.
160. Исаев Р. Н., Плешкова Е. А. Определение содержания м-фениленбисмалеинимида // *Пласт. массы*. 1992. №1. С. 16–17.

161. Исаев Р.Н., Лещинская В.А. Определение некоторых малеинимидов кинетическим методом // *Гигиена и санитария*. 1993. №6. С. 71–72.
162. Исаев Р.Н., Риш И.А. Определение п-толилмалеинимида кинетическим методом // *Пласт. массы*. 1999. №2. С. 36–37.
163. Исаев Р.Н., Буркова И.А. Определение некоторых малеинамидокислот кинетическим методом // *Заводская лаборатория. Диагн. матер*. 2000. Т. 66. №9. С. 17–18.
164. Головина А.П., Левшин Л.В. Химический люминесцентный анализ неорганических веществ. М., 1978. 248 с.
165. Нурмухаметов Р.Н. Поглощение и люминесценция ароматических соединений. М., 1971. 216 с.
166. Паркер С. Фотолюминесценция растворов. М., 1972. 510 с.
167. Лакович Дж. Основы флуоресцентной спектроскопии. М., 1986. 496 с.
168. Исаев Р.Н. Использование флуориметрии для определения органических соединений // *Всесоюзное совещание по молекулярной люминесценции*. Караганда, 1989. С. 206.
169. Warner I.M., Soper S.A., McGown L.B. Molecular fluorescence, phosphorescence and chemiluminescence spectrometry // *Anal. Chem.* 1996. V. 68. №12. P. 73R–91R.
170. Исаев Р.Н., Бебко Т. Л. Определение содержания 4,4'-бисмалеинидадифенилметана спектрофотометрическим и флуориметрическим методами // *Пласт. массы*, 1990. №8. С. 85–86.
171. Исаев Р.Н., Сыроежкина О.Л., Ишков А.В. Влияние природы растворителей на флуориметрическое определение 4,4'-бисмалеинидадифенилметана // *Заводская лаборатория. Диагн. материалов*. 1998. Т. 64. №4. С. 6–8.
172. Исаев Р.Н., Вагин В.В., Полякова С.А. Способ количественного определения м-фениленбисмалеинимида. Авт. свид. СССР №1448275. БИ. 1988. №48. С. 205.
173. Чичибабин А.Е. Основные начала органической химии. Т. 1. М., 1963. 910 с.
174. Кихара Киеси. Флуориметрическое определение микроколичеств антрацена // *Бунсеки кики. Anal. Instrum.* 1974. Т. 12. №2. С. 114–119.
175. Исаев Р.Н., Ишков А.В., Фисенко О.В. Количественное определение N-фенилмалеинимида. Патент РФ №2149384. БИ. 2000. №14. С. 394.

мономалеинимидов в виде продуктов гидролиза	39
4.3. Гидролиз мономалеинимидов уксусной кислотой	41
4.4. Определение дималеинимидов в гидролизованной форме	43

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	3
1. Методы определения малеинимидов (Литературный обзор)	5
1.1. Титриметрические методы определения малеинимидов	5
1.2. Спектральные методы определения малеинимидов	8
1.3. Электрохимические методы определения малеинимидов	9
1.4. Классификация методов определения малеинимидов	11
2. Объекты исследований	12
2.1. Краткая характеристика объектов исследования	12
2.2. Синтез объектов исследования	12
2.2.1. Синтез моноамидов малеиновой кислоты	13
2.2.2. Синтез мономалеинимидов	16
2.3. Регистрация спектров поглощения	18
3. Фотометрическое определение малеинимидов в виде аци-формы их нитросоединений	19
3.1. Определение N- <i>n</i> -нитрофенилмалеинимида	19
3.1.1. Расчет систематической ошибки определения	22
3.2. Нитрование и получение солей аци-формы малеинимидов	24
3.2.1. Гидролиз N-фенилмалеинимидов	24
3.2.2. Нитрование N-фенилмалеинимидов	25
3.2.3. Определение мономалеинимидов	28
3.2.4. Определение дималеинимидов	30
3.2.5. Анализ мономерных композиций фотометрическим методом по образованию аци-форм нитросоединений малеинимидов	32
4. Спектрофотометрическое определение малеинимидов с использованием реакции гидролиза	35
4.1. Гидролиз малеинимидов	36
4.2. Спектрофотометрическое определение	

5. Спектрофотометрическое определение малеинимидов на основе явления сольватохромии	46
5.1. Определение мономалеинимидов	49
5.1.1. Определение N-фенилмалеинимида	49
5.1.2. Определение толилмалеинимидов	53
5.1.3. Определение <i>p</i> -нитрофенилмалеинимида и <i>p</i> -иодфенилмалеинимида	58
5.1.4. Определение N-1-нафтилмалеинимида и N-2-пиридилмалеинимида	61
5.1.5. Определение N-2-пиридилмоноамида малеиновой кислоты	65
5.2. Спектрофотометрическое определение дималеинимидов	71
5.2.1. Определение <i>m</i> -фенилендималеинимида	71
5.2.2. Определение 4,4'-дималеинимидадифенилметана	75
5.2.3. Определение гексаметилендималеинимида	79
5.2.4. Определение 4,4'-дикарбоксималеинамидодифенилметана	81
5.3. Механизм сольватохромии	86
5.4. Определение мешающего влияния компонентов композитов при спектрофотометрическом определении малеинимидов	95
5.5. Анализ модельных объектов окружающей среды	101
6. Определение малеинимидов кинетическим методом	103
6.1. Определение дималеинимидов	105
6.1.1. Определение гексаметилендималеинимида	105
6.1.2. Определение <i>m</i> -фенилендималеинимида	107
6.1.3. Определение 4,4'-дималеинимидадифенилметана	109
6.2. Определение мономалеинимидов	111
6.2.1. Определение N-фенилмалеинимида	111
6.2.2. Определение <i>p</i> -толилмалеинимида	112
6.3. Определение моноамидов малеиновой кислоты	114
7. Флуориметрическое определение малеинимидов	118
7.1. Определение 4,4'-дималеинимидадифенилметана	118
7.2. Определение <i>m</i> -фенилендималеинимида	124

7.3. Определение N-фенилмалеинимида	125
Заключение	130
Библиографический список	131

Тираж 100 экз. Заказ 343.

Типография издательства АГУ,
3656099, Барнаул, ул. Димитрова, 66

Научное издание

Исаев Рауль Нигматович

**МЕТОДЫ КОЛИЧЕСТВЕННОГО
ОПРЕДЕЛЕНИЯ МАЛЕИНИМИДОВ**

Монография

Редактор – Л.И. Базина

Подготовка оригинал-макета – Д.В. Тырышкин

Подписано к печати 16.10.2001 г. Формат 60х84/16.

Бумага офсетная. Печать офсетная. Усл. печ. л. 8, 37.